



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Dino Kuzman

**MONONUKLEARNI I DINUKLEARNI
KOMPLEKSI MOLIBDENA(VI) S
DERIVATIMA 2-AMINOBENZHIDRAZIDA**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za Opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc.

Višnje Vrdoljak i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Jane Pisk.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta HRZZ, Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometalatni hibridi, IP-06-2016-4221.

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Višnji Vrdoljak na svom trudu i vremenu izdvojenom iz ionako pretrpanog rasporeda te pomoći prilikom izrade eksperimenata i pisanja diplomskog rada. Uz prof. Vrdoljak htio bih se zahvaliti i dr. sc. Jani Pisk i dr. sc. Marini Cindrić na vodstvu, ne samo kroz diplomski ispit, već i kroz diplomski studij. Bile ste podrška i inspiracija. Hvala!

Zahvaljujem se Ljubici Ljubić na hrabrosti. Hvala!

Zahvaljujem se svojim roditeljima Darku i Stanki jer su bili iznimna podrška kroz cijeli moj život. Bez njih ne bih uspio biti ovdje gdje jesam. Hvala vam što ste vjerovali i što ste bili strpljivi čak i kad je zapelo. Hvala!

Zahvaljujem se svim svojim prijateljima (posebno M. M i T. K. koje su eksplicitno tražile da im inicijali budu u zahvali), na svemu! Hvala na svim kavama koje smo proveli zajedno, hvala što ste sa mnom dijelili dobre i loše trenutke koji dolaze sa titulom 'student', hvala što ste svojim prisustvom uljepšali moj život. What a long, strange trip it's been. Hvala!

GGWP!

Sadržaj

SAŽETAK.....	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Schiffove baze	2
2.2. Hidrazoni	2
2.3. Kompleksi molibdena(VI) s O,N,O donornim ligandima.....	4
2.3.1. Kompleksi $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(EtOH)]$ i $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(Imz)]$	4
2.3.2. Kompleks $[MoO_2(L)(EtOH)]$, $L^{2-} = 4$ -metoksi-2-oksibenzaldehid izonikotinohidrazonat.....	5
2.3.3. Polinuklearni kompleksi molibdena(VI)	6
2.3.4. Kompleksi $[MoO_2(HL^R)(MeOH)]Cl$	8
2.4. Kompleksi ostalih metala s O,N,O donornim ligandima.....	9
2.4.1. Kompleks $[M(HSal-2-HBNH_2)Cl] \cdot H_2O$, $M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$	9
2.4.2. Kompleksi $[Co(HL)(L)]$	10
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Priprava ishodnih spojeva.....	12
3.1.1. Priprava dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI), $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$	12
3.1.2. Priprava $H_2Sal-2-HBNH_2$	12
3.1.3. Priprava $H_2Van-2-HBNH_2$	13
3.1.4. Priprava $H_24OMeSal-2-HBNH_2$	13
3.2. Priprava kompleksnih spojeva.....	13
3.2.1. Sinteza $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(MeOH)]$	13
3.2.2. Sinteza $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)]_2$ (forma I).....	14
3.2.3. Sinteza $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)]_2$ (forma II).....	14
3.2.4. Sinteza $[MoO_2(Van-2-HBNH_2)]_2$	14
3.2.5. Sinteza $[MoO_2(4OMeSal-2-HBNH_2)(MeOH)]$	14
3.2.6. Sinteza $[MoO_2(4OMeSal-2-HBNH_2)]_2$	14
3.2.7. Sinteza $[MoO_2(4OMeSal-2-HBNH_2)]_2 \cdot 2CH_3CN$	15
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1. Kompleksni spojevi molibdena(VI)	16
4.1.1. Sinteza	16
4.1.2. Spektroskopska analiza	20

4.1.3. Termogravimetrijska i kemijska analiza	20
4.1.4. Rentgenska strukturna analiza.....	21
§ 5. ZAKLJUČAK	24
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	25
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	26
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

MONONUKLEARNI I DINUKLEARNI KOMPLEKSI MOLIBDENA(VI) S DERIVATIMA 2-AMINOBNZHIDRAZIDA

Dino Kuzman

U ovom diplomskom radu ispitani su uvjeti nastajanja kompleksa molibdena(VI) s derivatima 2-aminobenzhidrazida koji sadrže O i N donorne atome. Provedene su reakcije $H_2Sal-2-HBNH_2$ (2-amino-*N'*-(2-hidroksifenil)metiliden]benzhidrazid), $H_2Van-2-HBNH_2$ (2-amino-*N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)benzhidrazid) i $H_24OMeSal-2-HBNH_2$ (2-amino-*N'*-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)benzhidrazid) s *bis*(pentan-2,4-dionato)dioksomolibdenom(VI) pri različitim temperaturama u metanolu i acetontrilu te su priređeni kompleksi $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(MeOH)]$, $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)]_2$ (forma I i forma II), $[MoO_2(Van-2-HBNH_2)]_2$, $[MoO_2(4OMeSal-2-HBNH_2)(MeOH)]$, $[MoO_2(4OMeSal-2-HBNH_2)]_2$ i $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)]_2 \cdot 2CH_3CN$. Svi produkti okarakterizirani su IR spektroskopijom, klasičnom kemijskom analizom, termičkom analizom te difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Molekulska i kristalna struktura određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku za sve spojeve osim $[MoO_2(Van-2-HBNH_2)]_2$.

(42 stranica, 40 slika, 4 tablice, 11 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: hidrazoni, molibden(VI), mononuklearni kompleksi, dinuklearni kompleksi, termička analiza

Mentor: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
Neposredni voditelj: dr. sc. Jana Pisk

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
 2. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
 3. prof. dr. sc. Davor Kovačević
- Zamjena: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Datum diplomskog ispita: 18. prosinca 2017.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

MONONUCLEAR AND DINUCLEAR MOLYBDENUM(VI) COMPLEXES WITH 2-AMINOBENZHYDRAZIDE DERIVATIVES

Dino Kuzman

In this Diploma Thesis synthesis conditions to obtain molybdenum(VI) complexes with 2-aminobenzhydrazide derivatives containing O and N donor atoms were studied. The reactions of $\text{H}_2\text{Sal-2-HBNH}_2$ (2-amino- N' -(2-hydroxyphenyl)methylidene]benzhydrazide), $\text{H}_2\text{Van-2-HBNH}_2$ (2-amino- N' -(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)benzhydrazide) and $\text{H}_2\text{4OMeSal-2-HBNH}_2$ (2-amino- N' -(2-hydroxy-4-methoxybenzylidene)benzhydrazide) with bis(pentan-2,4-dionato)dioxomolybdenum(VI) were carried out at various temperatures in methanol and acetonitrile, and following complexes were prepared: $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ (form I i form II), $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$ i $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. All products were characterized by IR spectroscopy, classic chemical analysis, thermal analysis and X-ray powder diffraction. Molecular and crystal structure was determined by the single-crystal X-ray diffraction for all compounds except for $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$.

(42 pages, 40 figures, 4 tables, 11 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: hydrazones, molybdenum(VI), mononuclear complexes, dinuclear complexes, thermal analysis

Mentor: Dr. Višnja Vrdoljak, Professor

Assistant mentor: Dr. Jana Pisk, Senior Research Assistant

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Professor
 2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
 3. Dr. Davor Kovačević, Professor
- Substitute: Dr. Marina Cindrić, Professor

Date of exam: 18. December 2017.

§ 1. UVOD

Iscrpnom istraživanju kemije kompleksnih spojeva molibdena(VI) pridonosi njegova biokemijska važnost te primjena spojeva Mo(VI) kao katalizatora u nekim industrijskim procesima kao što je epoksidacija olefina, metateza olefina te izomerizacija alilnih alkohola. Sintetizirani su mnogi kompleksi koji sadrže MoO_2^{2+} jezgru na koju su koordinirani tridentatni ONO i ONS ligandi. Takvi kompleksi su zanimljivi jer sadrže jedno prazno koordinacijsko mjesto koje može poslužiti kao vezno mjesto supstrata.^{1,2}

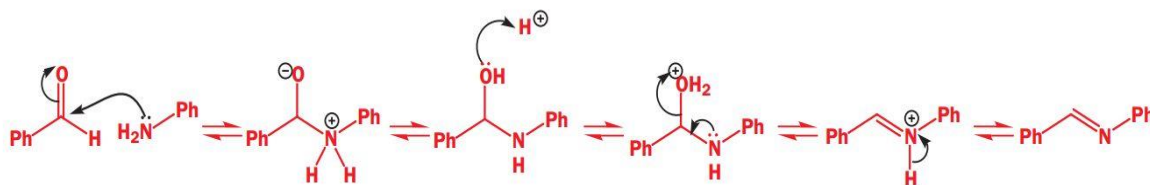
Cilj ovog rada je pripremiti kompleksne spojeve molibdena(VI) s derivatima 2-aminobenzhidrazida te ispitati uvjete njihovog nastanka. Kao početna supstancija koristi se $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ koji u reakciji s $\text{H}_2\text{Sal-2-HBNH}_2$, $\text{H}_2\text{Van-2HBNH}_2$ i $\text{H}_2\text{4OMeSal-2-HBNH}_2$ u metanolu ili acetonitrilu daje komplekse $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ (forma I i forma II), $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$ i $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Ligandi su na središnji atom molibdena vezani tridentatno preko dva atoma kisika i atoma dušika.

Priređeni kompleksi karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom, klasičnom kemijskom analizom, termičkom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Molekulska i kristalna struktura određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku za sve produkte osim $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$ čija je struktura pretpostavljena na temelju spektroskopske, termičke i elementne analize.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Schiffove baze

Schiffove baze ili imini su dušikovi analozi karbonilnih spojeva koji nastaju reakcijom primarnih amina s aldehidom ili ketonom u blago kiselim uvjetima. Reakcija se odvija u dva koraka, mehanizam je prikazan na slici 1. Prvi korak je nukleofilni napad amina na karboksilnu skupinu pri čemu nastaje nestabilni međuprodukt. Zatim slijedi dehidratacija kojom nastaje imin.³



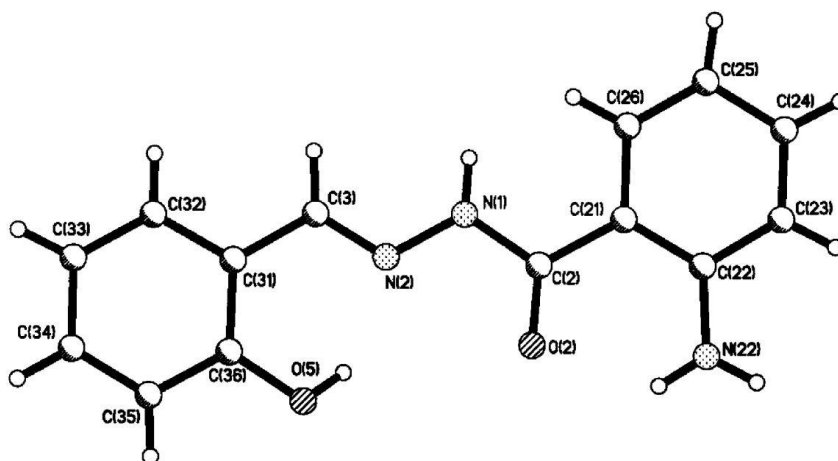
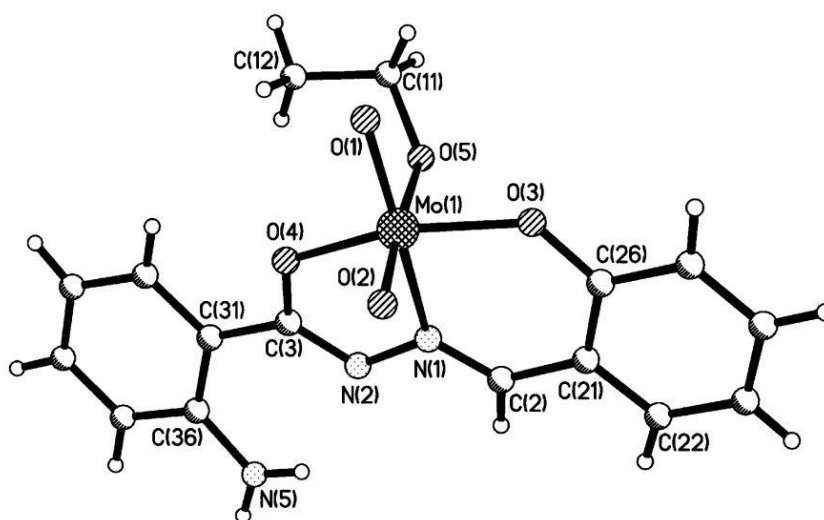
Slika 1. Mehanizam reakcije nastanka Schiffove baze³

Ovisno o funkcionalnim skupinama koje sadrže, Schiffove baze mogu se koristiti kao monodentatni, didentatni ili polidentatni ligandi zbog čega se često koriste u sintezi kompleksnih spojeva.

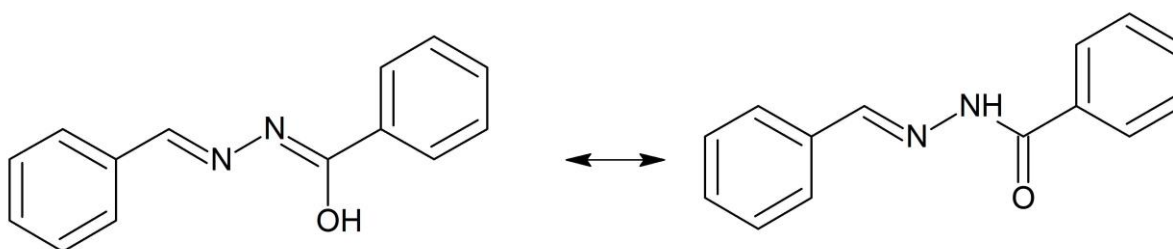
2.2. Hidrazoni

Hidrazoni su spojevi formule $R_2C=NNR_2$ priređeni iz aldehida ili ketona s hidrazinom ili njegovim derivatima pri čemu dolazi do zamjene $=O$ s $=N-NH_2$ skupinom ili supstituiranim analogom.

Hidrazoni nastali iz salicilaldehida i derivata hidrazina koji sadrže fenolnu i hidroksilnu skupinu (slika 2) koriste se za pripravu kompleksnih spojeva koji sadrže MoO_2^{2+} jezgru. Na takvu jezgru ligand je vezan u dvostruko deprotoniranom obliku preko dušikova i dva kisikova atoma. Struktura takvog spoja prikazana je na slici 3. Na šesto koordinacijsko mjesto vezana je molekula otapala.⁴

Slika 2. Prikaz strukture $\text{H}_2\text{Sal-2-HBNH}_2^4$ Slika 3. Prikaz strukture kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{EtOH})]^4$

Hidrazonski se ligandi u otopinama nalaze u dva tautomerna oblika ($=\text{N-NH}-(\text{C}=\text{O})-$ ili $=\text{N-N}=(\text{C}-\text{OH})-$). Tautomeri su prikazani na slici 4. Izolirani hidrazoni preferiraju stabilniju keto formu, međutim na metalne centre se zbog elektostatskih interakcija koordiniraju u enolnoj formi.⁵



Slika 4. Keto-enolna tautomerija hidrazonskih liganada

2.3. Kompleksi molibdena(VI) s O,N,O donornim ligandima

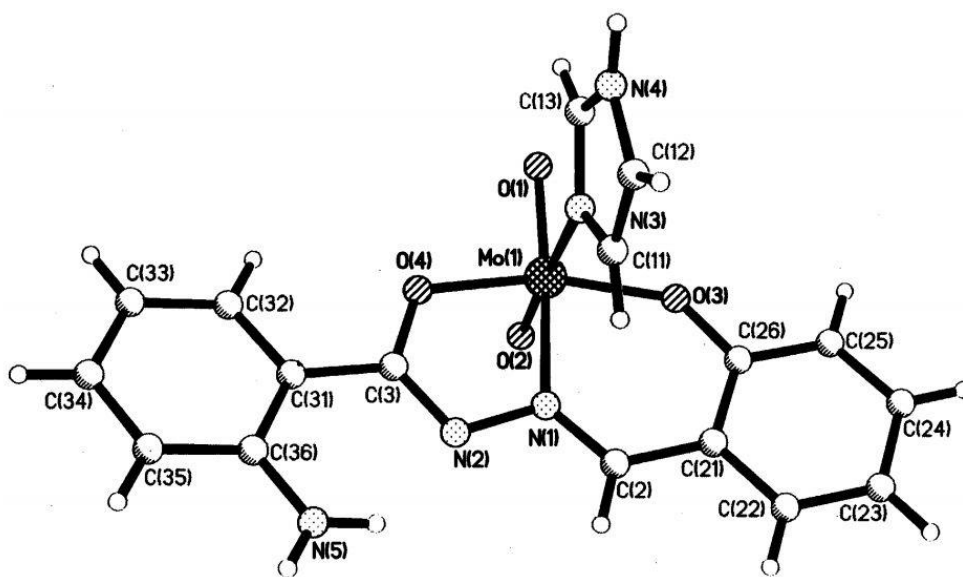
2.3.1. Kompleksi $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(EtOH)]$ i $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(Imz)]$

Sintetizirani su kompleksi molibdena(VI) s hidrazonskim derivatom salicilaldehida i 2-aminobenzhidrazida koji sadrže O i N donorne atome.

Pretraživanjem literature s ligandima izvedenim iz 2-aminobenzhidrazida ustanovljeno je da su do sada strukturno okarakterizirani samo kompleksi $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(EtOH)]$ i $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(Imz)]$. To je bio poticaj za provođenje ovakvog istraživanja.

Kompleks $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(EtOH)]$, EtOH = etanol, priređen je reakcijom liganda s ekvimolarnom količinom $[MoO_2(acac)_2]$ u etanolu. Tamnonarančastom kristaličnom produktu struktura je prikazana na slici 3.

$[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(Imz)]$, Imz = imidazol, dobiven je otapanjem kompleksa $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(EtOH)]$ u etanolu uz dodatak imidazola u suvišku. Smeđem kristalnom produktu struktura je prikazana na slici 5.

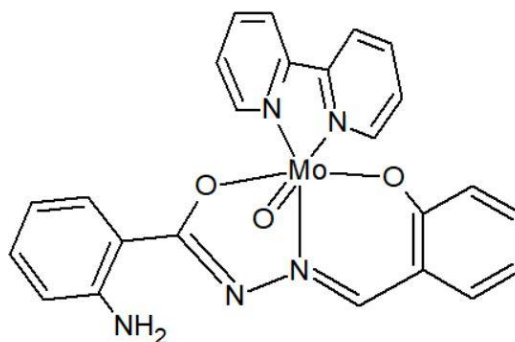


Slika 5. Prikaz strukture kompleksa $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(Imz)]^4$

U oba navedena kompleksa, ligand je na molibdenu jezgru koordiniran preko dva kisikova i jednog dušikova atoma. Na šesto koordinacijsko mjesto vezana je molekula etanola preko kisikova atoma, odnosno imidazola preko dušikova atoma. Također, ligand je vezan u enolnoj i dvostruko deprotoniranoj formi.

Otapanjem kompleksa $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(EtOH)]$ u suhom acetonitrilu uz reflux te dodatkom 2,2'-bipiridina (bipy) i acetonitrilne otopine trifenilfosfina u smjesu priređen je kompleks molibdena(IV) $[MoO(Sal-2-HBNH_2)(bipy)]$. Promjena oksidacijskog stanja može

se uočiti promjenom boje iz narančastocrvene u zelenu. Kompleksni spoj dobiven je reakcijom prijenosa kisika kojom kao sporedni produkt nastaje i $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$. Pretpostavljena struktura spoja prikazana je na slici 6.



Slika 6. Pretpostavljena struktura kompleksa $[\text{MoO}(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{bipy})]^{4-}$

Sa slike je vidljivo da se 2,2'-bipiridin didentatno veže na atom molibdena preko dva dušikova atoma. Takav spoj je nestabilan na zraku te stajanjem brzo prelazi u kompleksni spoj molibdena(VI) iz kojeg je sintetiziran.⁴

2.3.2. Kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$, $\text{L}^{2-} = 4\text{-metoksi-2-oksibenzaldehid izonikotinohidrazonat}$
Sintetizirana su tri polimorfa molibdenova(VI) kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ (α , β i γ) reakcijom H_2L s $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ u etanolu. Nastanak pojedinog polimorfa ovisi o uvjetima reakcije.

Polimorf α dobiven je reakcijom liganda H_2L u čiju se etanolnu otopinu, koja sadrži ledenu octenu kiselinu, zagrijanu na 35 °C doda $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ uz snažno miješanje. Nakon dva sata miješanja, nastaje crveni kristalični produkt koji se ofiltrira i ispere hladnim etanolom.

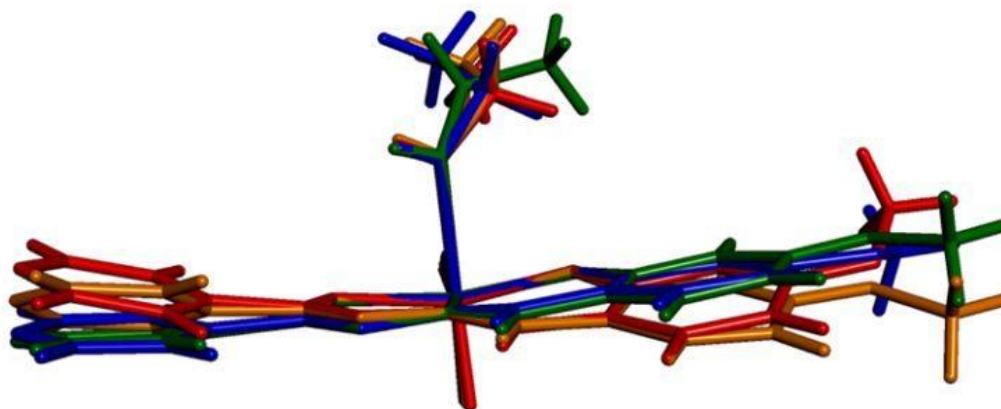
β i γ polimorfi priređeni su iz otopine bezvodnog oblika H_2L u suhom etanolu uz dodatak acetanhidrida. Otopina se ostavi na sobnoj temperaturi tri sata, a zatim se ohladi na 10 °C. $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ se doda bez miješanja što dovodi do nastanka crvenog β i narančastog γ oblika. Kristali pojedine forme se mehanički izdvajaju iz smjese te se koriste kao klice u daljnjim reakcijama.

Postupak za dobivanje smjese polimorfa je ponovljen uz dodatak kristala β forme u reakcijsku smjesu. Suspenzija je ostavljena da stoji 24 sata na 10 °C. Nastali produkt je

crvena β forma koja se izolira i ispere etanolom. Nakon filtracije, produkt je stavljen u eksikator na $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ jer duljim stajanjem na sobnoj temperaturi spoj gubi molekule etanola.

γ forma je priređena na isti način kao i β forma samo što se tijekom reakcije koriste kristali γ forme. Izolirani su narančasti kristali i isprani etanolom. Produkt se pohrani na $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ u eksikator jer prilikom stajanja pri sobnoj temperaturi gubi molekule etanola.

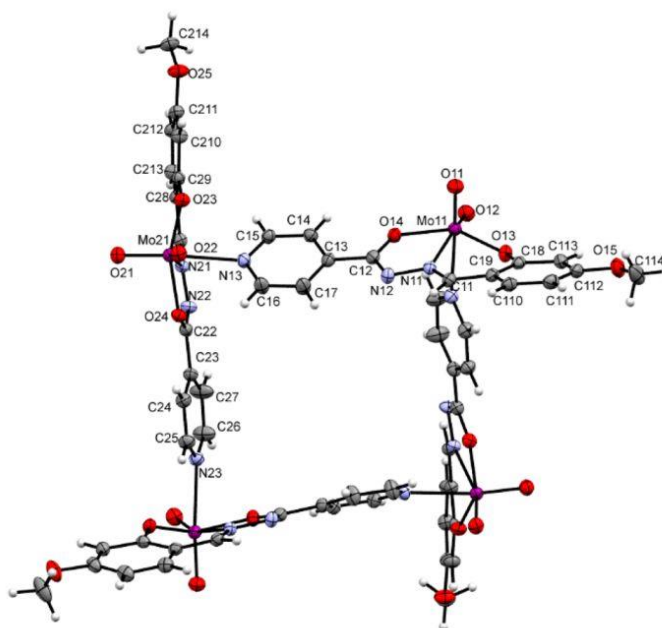
U nastalim kompleksima L^{2-} vezan je na molibdensku jezgru preko atoma dušika i dva atoma kisika u dvostruko deprotoniranom obliku. Na šesto koordinacijsko mjesto vezana je molekula etanola preko kisikova atoma. Asimetrična jedinica u kristalnoj ćeliji polimorfa α i β sadrži jednu simetrijski neovisnu molekulu, dok u slučaju polimorfa γ sadrži dvije. Strukturna jedinica kompleksa te razlike u molekulskoj strukturi među polimorfima prikazane su na slici 7.⁶



Slika 7. Superpozicija molekula kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ (crveno – α , plavo – β , zeleno i žuto – γ molekula 1 i 2)⁶

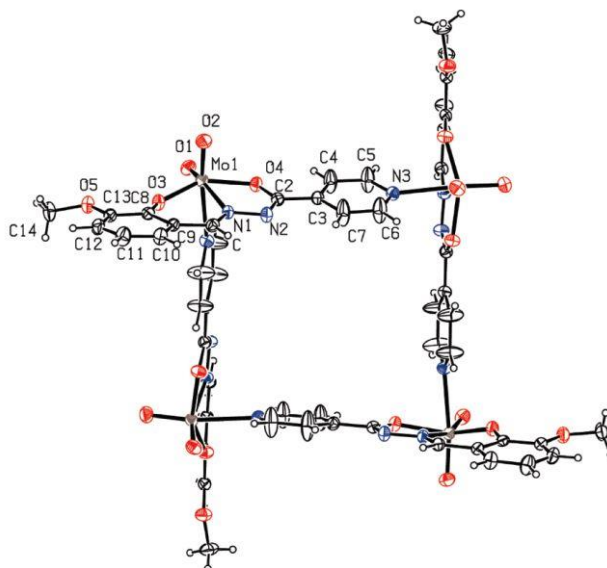
2.3.3. Polinuklearni kompleksi molibdena(VI)

Nastajanje cikličkih metalosupramolekulskih struktura molibdena(VI) vrlo je rijetko i do sada su poznata samo dva tetranuklearna i jedan heksanuklearni kompleks. Mononuklearne jedinice povezuju se preko dušikovog atoma susjedne mononuklearne jedinice. Tetramerni kompleks prikazan na slici 8. dobiven je reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i liganda 4-metoksi-2-oksibenzaldehid izonikotinohidrazida.



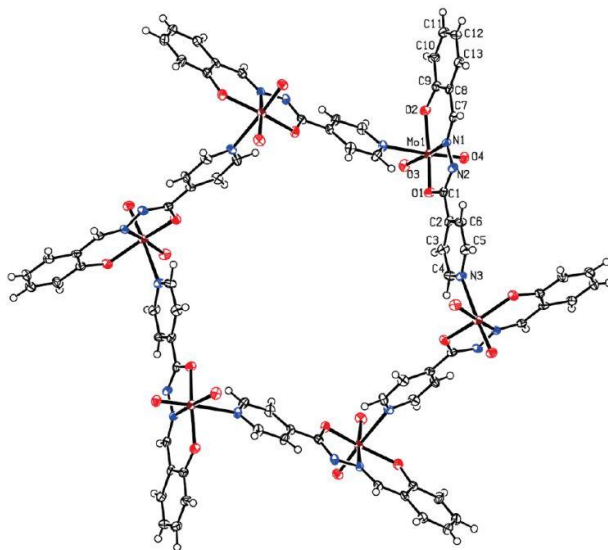
Slika 8. Struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (molekule diklormetana su uklonjene radi boljeg prikaza)⁶

Drugi tetramerni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{VIH})]_4$ nastaje zamjenom acetilacetonatnih liganada iz $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s 3-metoksi-2-oksibenzaldehid izonikotinoil hidrazonatnim ionom (VIH^{2-}) u suhom etanolu. Struktura narančastog produkta prikazana je na slici 9.



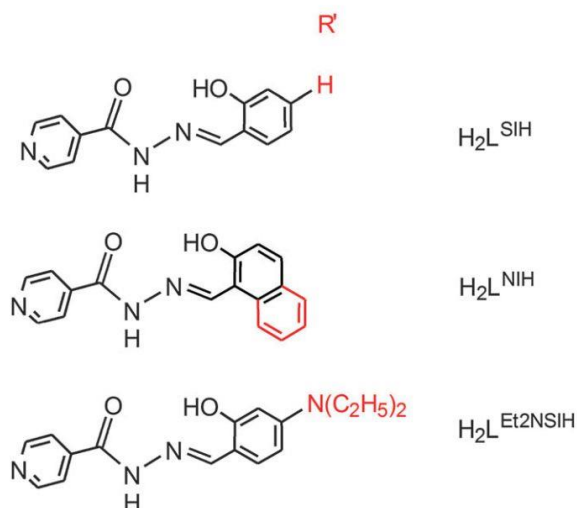
Slika 9. Struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{VIH})]_4$ ⁷

Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s H_2SIH u benzonitrilu nastaje narančasti heksamerni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$ (SIH^{2-} = salicilaldehid izonikotinil hidrazonat) čija je struktura prikazana na slici 10.

Slika 10. Struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$ ⁸

2.3.4. Kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$

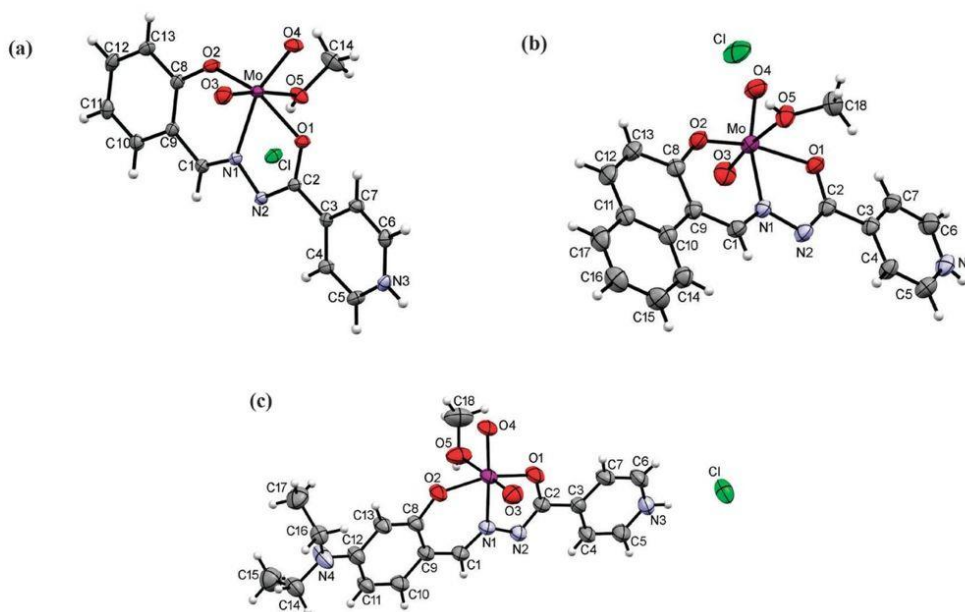
Kompleksi tipa $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ priređeni su iz suhog metanola. Kao početne supstancije koristili su se diklorodioksomolibden(VI), $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ te odgovarajući hidrazon $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$, $\text{R} = \text{SIH}$ (salicilaldehid izonikotinoilhidrazon), NIH (2-hidroksi-naftaldehid izonikotinoilhidrazon), Et_2NSIH (*p*-(*N*, *N'*-dietilamino)salicilaldehid izonikotinoilhidrazon). Strukture hidrazona prikazane su na slici 11.

Slika 11. Struktura $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$ liganada⁹

U svim pronađenim kompleksima pronađeno je da su ligandi na *cis*- MoO_2 jezgru koordinirani u jednostruko deprotoniranom obliku $(\text{HL}^{\text{R}})^-$ preko O, N, O donornih atoma. Na jezgru je još dodatno koordinirana i molekula metanola. Ako se reakcija ne provodi u suhom metanolu,

rezultat je smjesa kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$. Svi priređeni kompleksi su osjetljivi na vlagu te njihovo izlaganje vodenoj pari rezultira prelasku kompleksa u $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$.

$[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ je priređen reakcijom pri sobnoj temperaturi tako da se otopini H_2L u suhom metanolu doda MoO_2Cl_2 . Kristali $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{SIH}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ narančaste su boje, $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{NIH}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ crvene, a $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{Et}_2\text{NSIH}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ ljubičastocrvene. Strukture su prikazane na slici 12.⁹



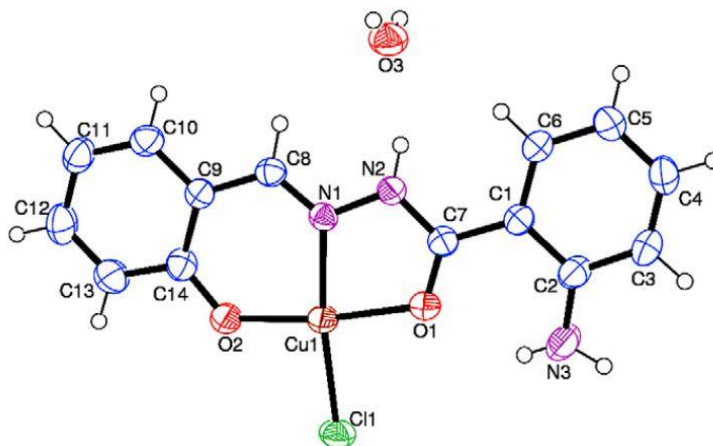
Slika 12. Strukture kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, a) $\text{R} = \text{SIH}$, b) $\text{R} = \text{NIH}$, c) $\text{R} = \text{Et}_2\text{NSIH}$ ⁹

2.4. Kompleksi ostalih metala s O,N,O donornim ligandima

2.4.1. Kompleks $[\text{M}(\text{HSal-2-HBNH}_2)\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$

Kompleksi prijelaznih metala Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) i Zn(II) sintetizirani su otapanjem hidriranih kloridnih soli pripadnih metala i bezvodnog cinkovog klorida u minimalnoj količini metanola te njihovim dodatkom u metanolnu otopinu liganda pri sobnoj temperaturi. Kompleksi Mn(II) , Co(II) , Ni(II) i Zn(II) talože odmah prilikom miješanja reaktanata. Cu(II) kompleks je dobiven polaganim uparavanjem reakcijske smjese čime je i dobiven kristal pogodan za difrakciju rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku.

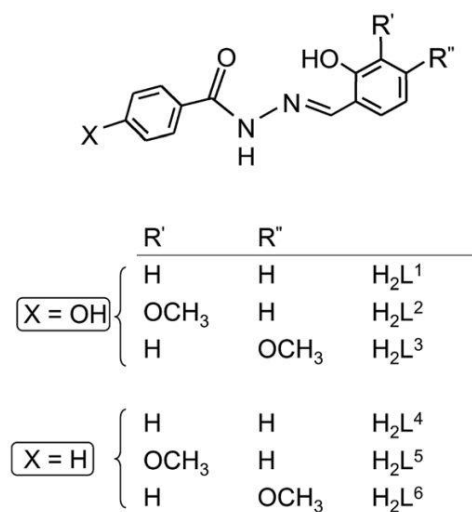
Za razliku od kompleksa molibdena(VI), geometrija ovih kompleksa je kvadratno-planarna. Ligand je na metalni centar vezan tridentatno u jednostruko deprotoniranom obliku preko atoma dušika i dva atoma kisika te je na šesto koordinacijsko mjesto vezan ion klora. U kristalnu rešetku također ulazi i molekula vode. Struktura kompleksa Cu(II) prikazana je na slici 13.¹⁰



Slika 13. Prikaz strukture $[\text{Cu}(\text{HSal-2-HBNH}_2)\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰

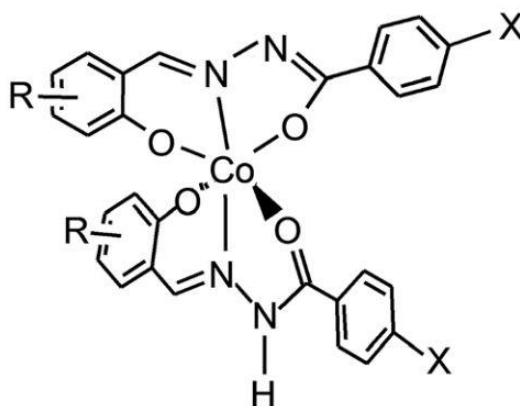
2.4.2. Kompleksi $[\text{Co}(\text{HL})(\text{L})]$

Sinteza liganada provedena je koristeći ekvimolarne količine odgovarajućeg aldehida (salicilaldehid, 3-metoksisalicilaldehid ili 4-metoksisalicilaldehid) i hidrazida (4-hidroksibenzhidrazid ili benzhidrazid) u mehanokemijskim uvjetima. Struktura dobivenih liganada prikazana je na slici 14. Spojevi H_2L^1 i H_2L^4 su bezvodni, a $\text{H}_2\text{L}^2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{L}^3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{L}^5\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{L}^6\cdot\text{H}_2\text{O}$ su dobiveni kao hidrati.



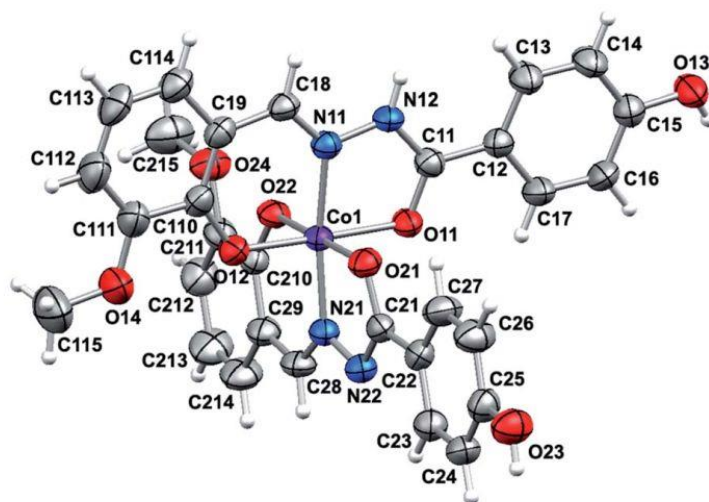
Slika 14. Struktura liganada dobivenih mehanokemijskom sintezom¹¹

Mononuklearni kompleksi Co(III) $[\text{Co}(\text{HL}^{1-6})(\text{L}^{1-6})]$ priređeni su solvotermalnom sintezom u metanolu reakcijom *tris*(pentan-2,4-dionato)kobalta(III), $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, s odgovarajućim hidrazonskim ligandom u omjeru 1:2. Svi dobiveni kompleksi tamnocrvene su kristalne supstance djelomično topljive u piridinu, pikolinu i metanolu. Nakon koordinacije na metalni centar, ligandi su u kompleksima različito deprotonirani kao što je to prikazano na slici 15.



Slika 15. Strukturna formula $[\text{Co}(\text{HL})(\text{L})]^{11}$

Kobaltov(III) ion je u kompleksu oktaedarski kordiniran preko O, N, O donornih atoma dvaju tridentatnih liganada od kojih je jedan u jednostruko deprotoniranoj HL^- formi, a drugi u dvostruko deprotoniranoj L^{2-} formi. Struktura jednog od dobivenih kompleksa prikazana je na slici 16.¹¹



Slika 16. Struktura kompleksa $[\text{Co}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)] \cdot 0,7\text{MeOH}^{11}$

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Amonijev heptamolibdat tetrahidrat, acetilaceton, molibdenov(VI) oksid, 2-aminobenzhidrazid, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid i 2-hidroksibenzaldehid su komercijalno dostupne kemikalije te su korištene bez prethodnog pročišćavanja.

Termogravimetrijska analiza provedena je na termovagi Mettler-Toledo TGA/SDTA851 u struji kisika u temperaturnom rasponu 25 – 600 °C, brzinom zagrijavanja 5 °C min⁻¹ pri čemu su korišteni aluminijski lončići volumena 40 µL.

IR spektri snimljeni su metodom prigušene totalne refleksije, ATR (eng. *Attenuated Total Reflection*) na Perkin-Elmer Spectrum Two u području valnih brojeva 4500 – 450 cm⁻¹.

Difraktogrami polikristalnih uzoraka prikupljeni su difrakcijom rentgenskog zračenja na PANalytical X'Change difraktometru s CuK_α zračenjem u kutnom području 2θ od 4° do 50° uz korak od 0,03° i ekspoziciju od 1,5 s.

Molekulske i kristalne strukture kompleksa [MoO₂(Sal-2-HBNH₂)(MeOH)], [MoO₂(Sal-2-HBNH₂)₂] forma I i forma II, [MoO₂(4OMeSal-2-HBNH₂)(MeOH)], [MoO₂(4OMeSal-2-HBNH₂)₂] i [MoO₂(4OMeSal-2-HBNH₂)₂·2CH₃CN] određene su u Zavodu za opću i anorgansku kemiju.

3.1. Priprava ishodnih spojeva

3.1.1. Priprava dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI), [MoO₂(C₅H₇O₂)₂]

U vodenu otopinu amonijeva heptamolibdata tetrahidrata (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (3 g u 10 mL) doda se acetilaceton, C₅H₈O₂ (4 mL). Otopini se uz miješanje postupno dodaje dušična kiselina, HNO₃ (10%) do pH 3,5. Dodatkom kiseline primjećuje se nastanak žutog produkta. Smjesa se snažno miješa 30 minuta te se zatim žuti praškasti produkt, [MoO₂(acac)₂] otfiltrira, ispere vodom i etanolom te osuši uz vakuum. Dobiveni kompleks [MoO₂(acac)₂] je osjetljiv na svjetlo pa ga je potrebno zaštititi tijekom pripreme i pohraniti u tamnoj boci. Masa dobivenog produkta je 2,74 g. Iskorištenje reakcije je 49,46%.

3.1.2. Priprava H₂Sal-2-HBNH₂

2-Aminobenzhidrazid se otopi u etanolu (0,2 g u 15 mL) te se otopina ohladi na -5 °C smjesom leda i soli. U ohlađenu otopinu se 30 minuta injekcijom dodaje ukupno 130 µL 2-

hidroksibenzaldehida u razmacima od 5 minuta uz miješanje. Otopina se miješa 3 sata na temperaturi između -5 i 0 °C te se ostavi na sobnoj temperaturi. Nakon 5 dana otopina se stavi u hladnjak na 7 dana tijekom kojih nastaje bijeli produkt koji se otfiltrira. Filtrat se ostavi na sobnoj temperaturi te se nastali produkt ponovno otfiltrira nakon 8 dana. Produkt je nakon filtracije potrebno sušiti u eksikatoru. Osjetljiv je na svjetlost pa ga je tijekom pripreve potrebno zaštititi od svjetla i pohraniti u tamnu bocu. Masa dobivenog produkta je 0,21 g. Iskorištenje reakcije je 63,28%.

3.1.3. Priprava $H_2Van-2-HBNH_2$

Etanolna otopina 2-aminobenzhidrazida (0,2 g u 20 mL) ohladi se na -5 °C smjesom leda i soli. Etanolna otopina 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida (0,2 g u 10 mL) se također ohladi na -5 °C. Lijevkom za dokapavanje se ohlađena otopina 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida tijekom 30 minuta dokapava u ohlađenu otopinu 2-aminobenzhidrazida. Smjesa se miješa 4 sata na temperaturi između -5 i 0 °C te se zatim stavi u hladnjak. Nakon 30 dana, svjetložuti produkt se otfiltrira, a filtrat se upari do 1/3 volumena i ostavi u hladnjaku. Produkt se ponovno filtrira nakon 7 dana i osuši u eksikatoru. Osjetljiv je na svjetlost pa ga je tijekom pripreve potrebno zaštititi od svjetla i pohraniti u tamnu bocu. Masa dobivenog produkta je 0,24 g. Iskorištenje reakcije je 63,58%.

3.1.4. Priprava $H_24OMeSal-2-HBNH_2$

Etanolna otopina 2-aminobenzhidrazida (0,2 g u 20 mL) ohladi se na -5 °C smjesom leda i soli. Etanolna otopina 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida (0,2 g u 10 mL) se također ohladi na -5 °C. Lijevkom za dokapavanje se ohlađena otopina 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida tijekom 30 minuta dokapava u ohlađenu otopinu 2-aminobenzhidrazida. Smjesa se miješa 4 sata na temperaturi između -5 i 0 °C te se zatim stavi u hladnjak. Nakon 4 dana otopina se upari na 1/4 volumena i otavi u hladnjaku. Bljedožuti produkt nastaje nakon 3 dana, a otfiltrira se nakon 5 dana. Produkt je nakon filtracije potrebno sušiti u eksikatoru. Osjetljiv je na svjetlost pa ga je tijekom pripreve potrebno zaštititi od svjetla i pohraniti u tamnu bocu. Masa dobivenog produkta je 0,16 g. Iskorištenje reakcije je 42,39%.

3.2. Priprava kompleksnih spojeva

3.2.1. Sinteza $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(MeOH)]$

U bljedožutu metanolnu otopinu liganda $H_2Sal-2-HBNH_2$ (0,08 g u 20 mL) se doda 0,1 g $[MoO_2(acac)_2]$ i promiješa pri čemu se sav talog otapa te otopina postane narančasta. Otopina

se 2 sata zagrijava bez miješanja na temperaturi od 45 °C. Tijekom reakcije nastaje svjetlonarančasti kristalični talog. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu dobiveni talog se otfiltrira. Masa izoliranog produkta je 0,11 g. Iskorištenje reakcije je 85,93%.

3.2.2. *Sinteza $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)]_2$ (forma I)*

Ligand $H_2Sal-2-HBNH_2$ se uz snažno miješanje otopi u acetonitrilu (0,08 g u 20 mL) te se otopina zagrije na 45 °C. Kada se postigne navedena temperatura, u otopinu se doda 0,1 g $[MoO_2(acac)_2]$. Boja otopine postane narančasta, a sav talog se otopi. Otopina se nastavi snažno miješati 2 sata uz grijanje na temperaturi između 45 i 50 °C. Tijekom reakcije se otopina zamuti te nastaju tamnonarančasti kristali u obliku prizmi, odnosno forma I. Dobiveni produkt se otfiltrira. Masa dobivenog produkta je 0,082 g. Iskorištenje reakcije je 69,49%.

3.2.3. *Sinteza $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)]_2$ (forma II)*

Ligand $H_2Sal-2-HBNH_2$ se otopi u acetonitrilu (0,08 g u 20 mL). U bezbojnu otopinu se pri sobnoj temperaturi doda 0,1 g $[MoO_2(acac)_2]$ i miješa dok se sav talog ne otopi pri čemu boja otopine prelazi u žutonarančastu. Otopina se začepljena ostavi u hladnjaku 10 dana. Tijekom stajanja na niskoj temperaturi nastaje forma II, svjetlonarančasti štapićasti kristali. Talog se otfiltrira. Produkt je onečišćen kristalima forme I te se za potrebe analize mehanički izdvajaju pojedini kristali forme II.

3.2.4. *Sinteza $[MoO_2(Van-2-HBNH_2)]_2$*

U bljedožutu metanolnu otopinu $H_2Van-2-HBNH_2$ (0,1 g u 20 mL) doda se 0,09 g $[MoO_2(acac)_2]$. Narančasta smjesa se zagrijava 2 sata na 50 °C uz lagano miješanje. Ubrzo nakon početka zagrijavanja sve prelazi u otopinu. Nakon sat vremena nastaje narančastocrveni kristalični produkt. Smjesa se ohladi na sobnu temperaturu te se produkt otfiltrira. Masa dobivenog produkta je 0,11 g. Iskorištenje reakcije je 78,57%.

3.2.5. *Sinteza $[MoO_2(4OMeSal-2-HBNH_2)(MeOH)]$*

Ligand $H_24OMeSal-2-HBNH_2$ se otopi u metanolu (0,07 g u 40 mL). U bezbojnu otopinu se doda 0,08 g $[MoO_2(acac)_2]$ i promiješa pri čemu sve prelazi u narančastu otopinu. Otopina se grije 2 sata na 30 do 35 °C bez naknadnog miješanja. Nakon sat vremena grijanja pojavljuje se narančasti kristalični talog. Smjesa se ohladi na sobnu temperaturu te se talog otfiltrira. Masa dobivenog produkta je 0,10 g. Iskorištenje reakcije je 92,08%.

3.2.6. *Sinteza $[MoO_2(4OMeSal-2-HBNH_2)]_2$*

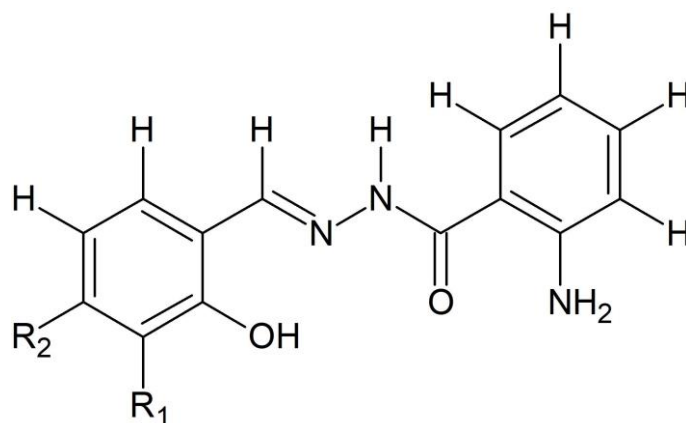
0,05 g kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ doda se u 25 mL acetonitrila. Talog se ne otapa potpuno. Suspenzija se zagrijava 2 sata na 40 °C bez miješanja. Tijekom reakcije boja taloga se mijenja u mat tamnocrvenu. Smjesa se nakon zagrijavanja ostavi 4 dana začepljena u tikvici na sobnoj temperaturi te se potom talog otfiltrira. Masa dobivenog produkta je 0,03 g. Iskorištenje reakcije je 65,22%.

3.2.7. *Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$*

Ligand $\text{H}_24\text{OMeSal-2-HBNH}_2$ se otopi u acetonitrilu (0,07 g u 20 mL) te se u bezbojnu otopinu doda 0,08 g $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i promiješa pri čemu se sav talog otopi te otopina postane žuta. Otopina se zagrijava 2 sata na 30 °C uz povremeno miješanje. Tijekom reakcije otopina postaje narančasta i pojavljuje se crveni kristalični talog. Po završetku zagrijavanja, smjesa se ostavi u začepljenoj tikvici na sobnoj temperaturi. Talog se otfiltrira nakon 3 dana. Masa dobivenog produkta je 0,09 g. Iskorištenje reakcije je 81,82%.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Sintetizirani su ligandi čija je opća formula prikazana na slici 17. Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s određenim ligandom u metanolu ili acetonitrilu i pri različitim temperaturama priređeni su monomerni i dimerni spojevi čije se skupine R_1 i R_2 razlikuju ovisno o ligandu. U tablici 1 prikazani su dobiveni produkti pripremljeni reakcijom liganada s različitim skupinama R_1 i R_2 .



Slika 17. Opća strukturna formula liganda

Tablica 1. Prikaz dobivenih produkata ovisno o korištenom otapalu, temperaturi i ligandima sa različitim skupinama R_1 i R_2

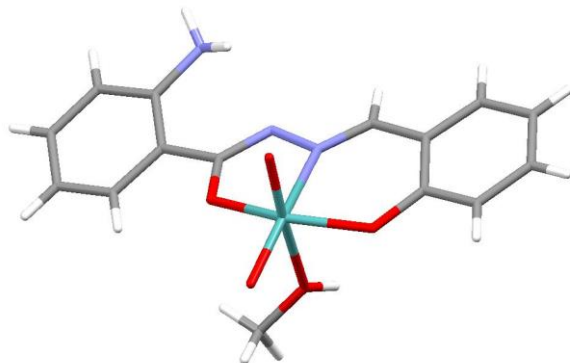
R_1	R_2	otapalo	temperatura / °C	Formula produkta
H	H	metanol	45	$[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$
H	H	acetonitril	45	$[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ (forma I)
H	H	acetonitril	7	$[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ (forma II)
OMe	H	metanol	50	$[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$
H	OMe	metanol	35	$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$
H	OMe	acetonitril	40	$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$
H	OMe	acetonitril	30	$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

4.1. Kompleksni spojevi molibdena(VI)

4.1.1. Sinteza

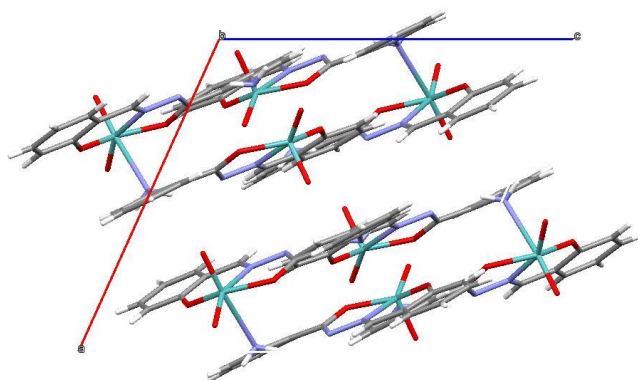
Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s $\text{H}_2\text{Sal-2-HBNH}_2$ u metanolu pri povišenoj temperaturi (45 °C) nastaje svjetlonarančasti kristalični talog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ u kojem je na središnju dioksomolibdensku jezgru, osim hidrazidnog liganda koordiniranog preko

dušikova i dva kisikova atoma, koordinirana i molekula metanola. Struktura kompleksa prikazana je na slici 18.

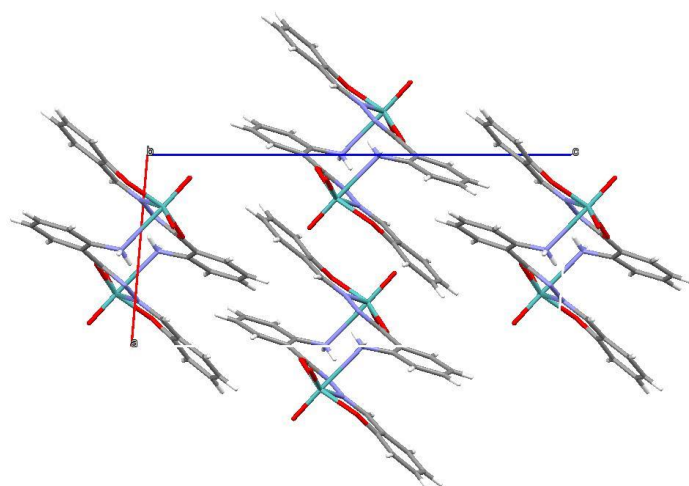


Slika 18. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$

Ako se reakcija $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s $\text{H}_2\text{Sal-2-HBNH}_2$ provodi u acetonitrilu, nastaju dvije forme kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$. Forma I dobivena je pri uvjetima više temperature (45 – 50 °C) uz miješanje. Kristali forme I su tamnonarančaste boje u obliku prizmi. Struktura je prikazana na slici 19. Za razliku od forme I, forma II dobivena je u uvjetima niske temperature (7 °C) bez miješanja te su kristali svjetlije narančaste boje te štapičastog oblika, struktura prikazana na slici 20. U oba kompleksa dvije monomerne jedinice povezane su u dimer na način da se atom dušika iz liganda koordinira na atom molibdena iz drugog monomera.



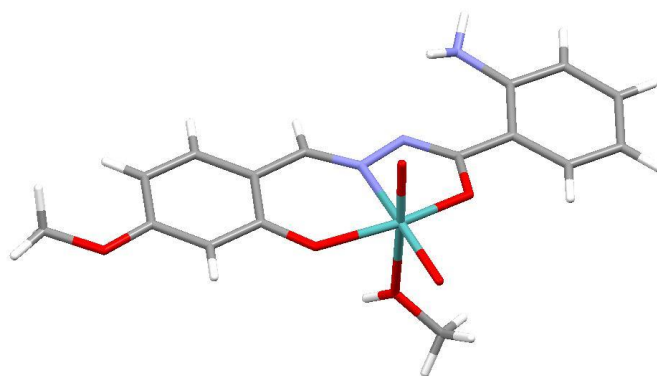
Slika 19. Prikaz pakiranja molekula forme I kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ u jediničnu ćeliju



Slika 20. Prikaz pakiranja molekula forme II kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ u jediničnu ćeliju

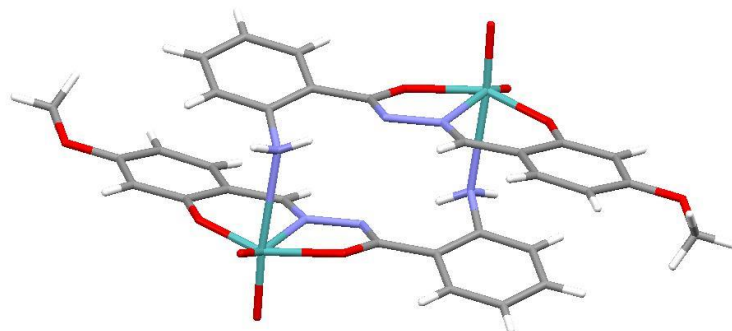
Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i $\text{H}_2\text{Van-2-HBNH}_2$ u metanolu pri $50\text{ }^\circ\text{C}$ priređen je kompleks $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$. Dobiveni su sitni narančastocrveni kristalići, a promjena reakcijskih uvjeta nije utjecala na nastajanje drugačijeg produkta. Isti kompleks dobiven je provođenjem reakcije u acetonitrilu, pri niskoj temperaturi ($-5 - 0\text{ }^\circ\text{C}$) te uz veće razrjeđenje.

Kada se kao ligand koristio $\text{H}_2\text{4OMeSal-2-HBNH}_2$ te metanol kao otapalo pri povišenoj temperaturi ($35\text{ }^\circ\text{C}$) dobiven je narančasti kristalični produkt $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ čija je struktura prikazana na slici 21. U tom kompleksu na šestom koordinacijskom mjestu vezana je molekula metanola.



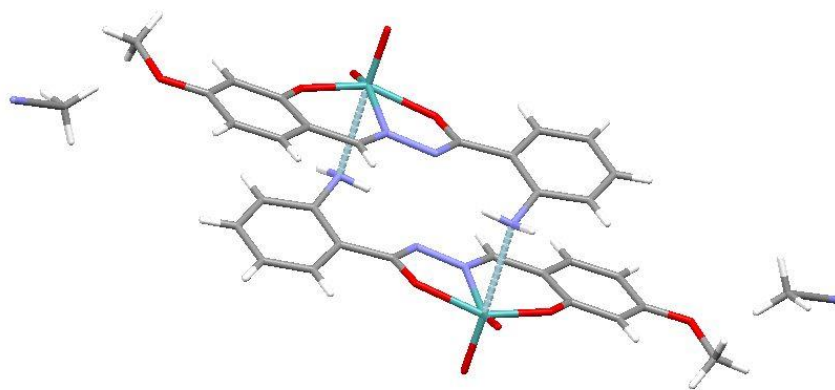
Slika 21. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$

Zagrijavanjem kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ u acetonitrilu na temperaturi od $40\text{ }^\circ\text{C}$ dobije se dimerni kompleks $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$ mat tamnocrvene boje. Dvije monomerne jedinice povezane su u dimer preko amino skupina iz liganda. Struktura tog kompleksa prikazana je na slici 22.



Slika 22. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$

Kompleks $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ priređen je reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s $\text{H}_24\text{OMeSal-2-HBNH}_2$ u acetonitrilu pri povišenoj temperaturi ($30\text{ }^\circ\text{C}$). U ovom slučaju je dimerna molekula solvatirana s dvije molekule acetonitrila te je njezina struktura prikazana na slici 23.



Slika 23. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Svi pripremljeni kompleksi su stabilni na zraku i svjetlu u čvrstom stanju te su djelomično topljivi u metanolu i acetonitrilu.

4.1.2. Spektroskopska analiza

Odabrani spektroskopski podaci za sve komplekse sažeti su u tablici 2. IR spektri kompleksa pokazuju odsustvo karakterističnih vrpca pri 3450 cm^{-1} te $1680 - 1640\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju istezanjima O–H skupine te C=O skupine liganda, što ukazuje na to da ligandi nisu vezani na centralni metalni atom u keto formi te da su dvostruko deprotonirani.

Spektar svakog kompleksa pokazuje prisustvo dviju intenzivnih vrpca između $940 - 890\text{ cm}^{-1}$ koje pripadaju simetričnom i asimetričnom istezanju Mo=O veze *cis*-MoO₂ jezgre.

Jake karakteristične vrpce u spektrima i ligandata i kompleksa javljaju se u područjima 3200 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} i 1330 cm^{-1} . Te vrpce odgovaraju N–H, C=N i C–O istezanjima.

Tablica 2. Karakteristične vrpce u IR spektrima priređenih kompleksa.

	$\nu(\text{Mo}=\text{O}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{O}) / \text{cm}^{-1}$
[MoO ₂ (Van-2-HBNH ₂)] ₂	900, 932	1614	1339
[MoO ₂ (4OMeSal-2-HBNH ₂)(MeOH)]	896, 924	1603	1331
[MoO ₂ (4OMeSal-2-HBNH ₂)] ₂	887, 921	1593	1329
[MoO ₂ (4OMeSal-2-HBNH ₂)] ₂ ·2CH ₃ CN	898, 925	1608	1329
[MoO ₂ (Sal-2-HBNH ₂)(MeOH)]	894, 934	1597	1324
[MoO ₂ (Sal-2-HBNH ₂)] ₂ forma I	893, 928	1596	1330
[MoO ₂ (Sal-2-HBNH ₂)] ₂ forma II	891, 928	1596	1337

4.1.3. Termogravimetrijska i kemijska analiza

Kemijskom analizom utvrđen je udio C, H i N u priređenim kompleksima. Rezultati su prikazani u tablici 3. Izračunate vrijednosti su navedene u zagradama.

Tablica 3. Udjeli C, H i N u priređenim kompleksnim spojevima.

	$w(\text{C}) / \%$	$w(\text{H}) / \%$	$w(\text{N}) / \%$
[MoO ₂ (Sal-2-HBNH ₂)(MeOH)]	43,50 (43,60)	3,79 (3,90)	10,01 (10,17)
[MoO ₂ (Sal-2-HBNH ₂)] ₂ (forma I)	43,89 (44,11)	3,02 (3,17)	10,80 (11,02)
[MoO ₂ (Sal-2-HBNH ₂)] ₂ (forma II)	43,95 (44,11)	2,98 (3,17)	10,75 (11,02)
[MoO ₂ (Van-2-HBNH ₂)] ₂	43,52 (43,81)	2,95 (3,18)	10,98 (10,22)
[MoO ₂ (4OMeSal-2-HBNH ₂)(MeOH)]	43,10 (43,35)	3,70 (3,86)	9,12 (9,48)

$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$	43,58 (43,81)	3,01 (3,18)	10,02 (10,22)
$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	44,95 (45,15)	3,25 (3,56)	12,11 (12,39)

Termogravimetrijska analiza dobivenih kompleksnih spojeva odvijala se u temperaturnom rasponu 25 - 600 °C u struji kisika te su termičkom razgradnjom kompleksi prevedeni u molibdenov(VI) oksid. Iz mase oksida računat je udio molibdena u kompleksima. Rezultati termogravimetrijske analize prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Udio molibdena, metanola i acetonitrila u priređenim kompleksnim spojevima.

	w(Mo) / %	w(CH ₃ OH) / %	w(CH ₃ CN) / %
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$	24,58 (23,22)	7,96 (7,75)	
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ (forma I)	23,43 (25,17)		
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ (forma II)	23,12 (25,17)		
$[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$	24,55 (23,33)		
$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$	23,41 (21,65)	6,84 (7,23)	
$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$	25,86 (23,33)		
$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	23,19 (21,22)		6,93 (7,19)

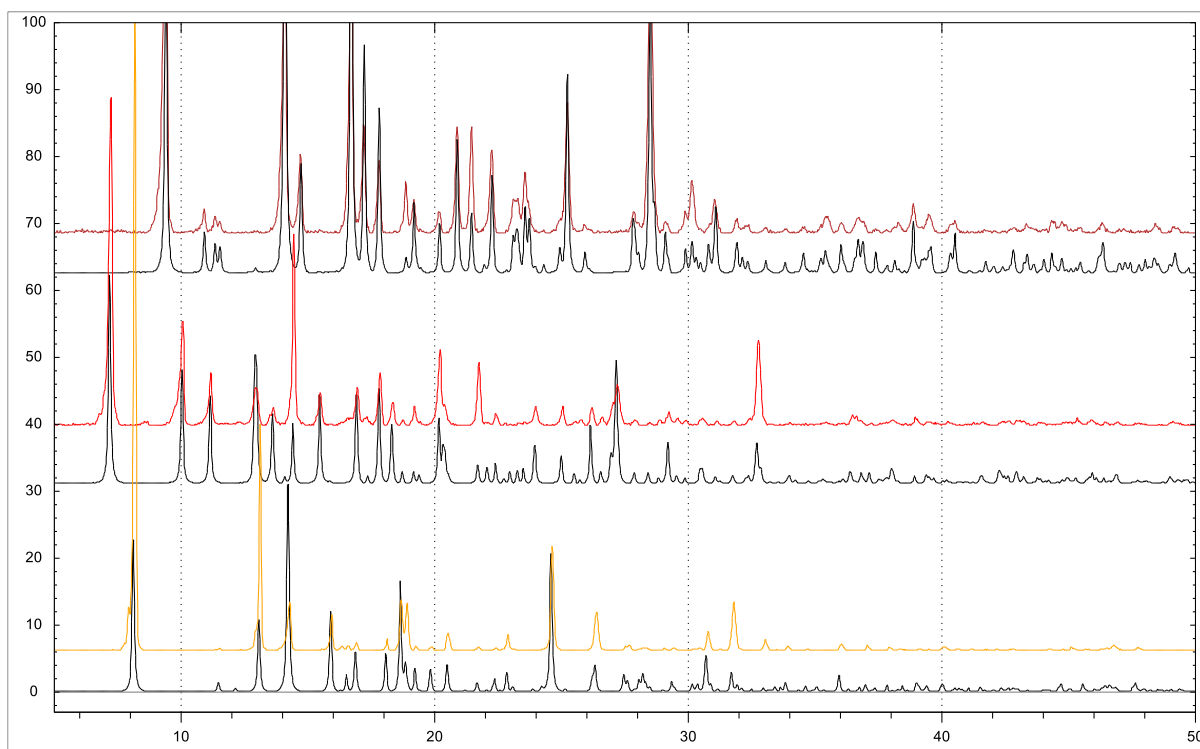
Kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ te $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ raspadaju se u 2 koraka kao što je prikazano na slikama D2 i D11. Prvi korak raspada u intervalu 179 – 190 °C, odnosno 173 – 188 °C s gubitkom mase od 6,84% i 7,9% odgovara gubitku metanola iz kompleksa. Drugi korak u intervalu 285 – 550 °C i 271 – 540 °C odgovara raspadu liganda i gubitku mase od 59,16% i 56,4%.

Za razliku od monomernih spojeva, dimerni kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ forma I i forma II, $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$ te $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$ raspadaju se u jednom koraku. Termogrami tih kompleksa prikazani su na slikama D4, D6, D8 i D13, a iz njih je vidljivo da se raspad odvija u temperaturnom intervalu 250 – 580 °C uz gubitak mase od oko 65% koji odgovara raspadu liganda.

Raspad kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ odvija se u dva koraka, prikazano na slici D15. Gubitak mase od 6,9% pri 80 – 110 °C odgovara izlasku acetonitrila, dok je gubitak mase od 59,13 % na 275 – 530 °C pripisan raspadu liganda.

4.1.4. Rentgenska strukturna analiza

Na slici 24 prikazani su difraktogrami praha kompleksnih spojeva dobivenih sintezom s ligandom $\text{H}_24\text{OMeSal-2-HBNH}_2$ u usporedbi s računatim difraktogramima praha tih spojeva.

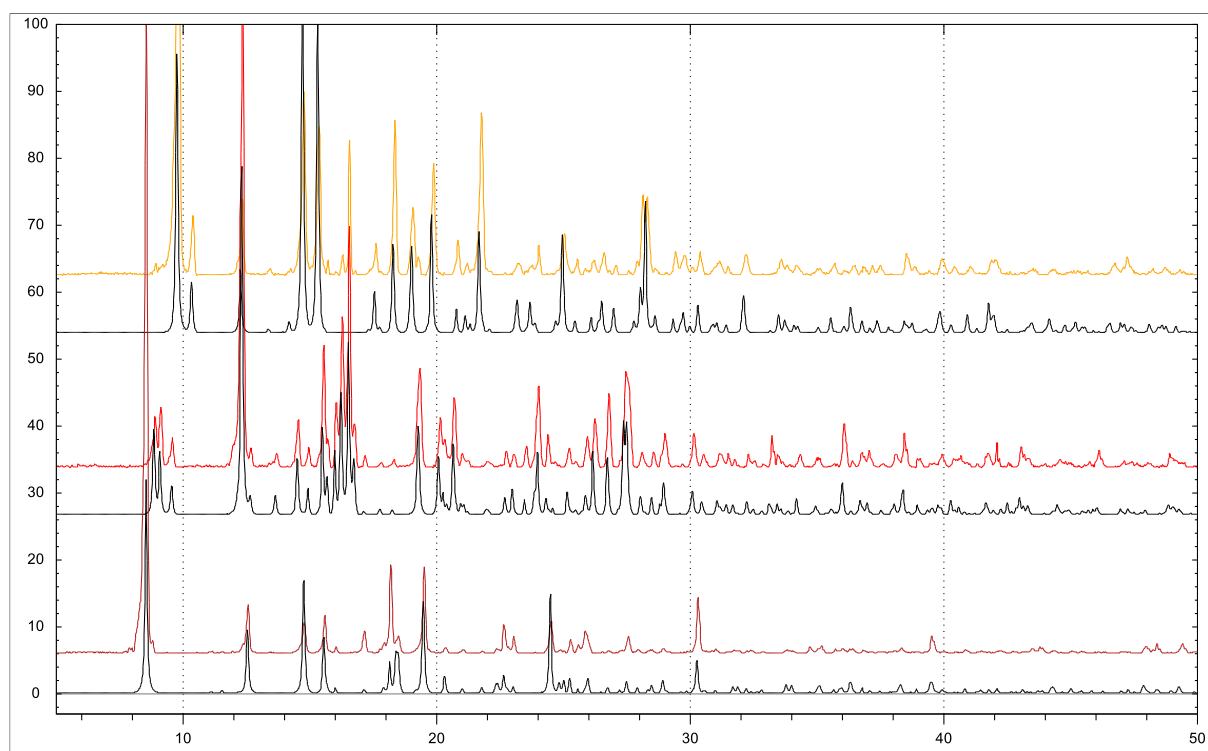


Slika 24. Usporedba računatog difraktograma praha (crno) s difraktogramima praha: $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ (narančasto), $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (crveno) i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$ (smeđe)

Na slici 25 prikazani su difraktogrami praha kompleksnih spojeva dobivenih sintezom s ligandom Sal-2-HBNH₂ u usporedbi s računatim difraktogramima praha tih spojeva.

Eksperimentalno dobiveni difraktogrami praha se vrlo dobro preklapaju s računatim difraktogramima praha iz čega možemo zaključiti da su uspješno sintetizirani kompleksni spojevi opisani u poglavlju 4.1.1.

Difraktogram praha kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$ prikazan je na slici D9. Tom kompleksu nije određena molekulska i kristalna struktura difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku te mu je struktura pretpostavljena na temelju spektroskopskih podataka, kemijske analize C, H i N te termogravimetrijske analize.



Slika 25. Usporedba računatog difraktograma praha (crno) s difraktogramima praha: [MoO₂(Sal-2-HBNH₂)(MeOH)] (smeđe), [MoO₂(Sal-2-HBNH₂)₂]·forma I (crveno) i [MoO₂(Sal-2-HBNH₂)₂] forma II (narančasto)

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada priređeni su sljedeći kompleksi molibdena(VI): $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ (forma I i II), $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2$ te $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i odgovarajućeg liganda u metanolu i acetonitrilu pri različitim temperaturama.

Svi kompleksi okarakterizirani su IR spektroskopijom, klasičnom kemijskom analizom, termičkom analizom, difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku te difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku (osim $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$). Utvrđeno je da je molibdenov(VI) ion oktaedarski koordiniran s dva atoma kisika u *cis* položaju i jednim ligandom tridentatno preko dva atoma kisika i jednog atoma dušika. U monomernim kompleksima na šesto koordinacijsko mjesto vezana je molekula metanola, a u dimernim kompleksima atom dušika iz amino skupine liganda drugog kompleksa. Ligandi su na metalni centar vezani u $=\text{N-N}=(\text{C-O})$ - tautomernoj formi.

Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)]_2$ pretpostavljena je na temelju spektroskopske, termičke i kemijske analize.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

acacH – acetilacetone

MeOH – metanol

H₂Sal-2-HBNH₂ – 2-amino-*N'*-(2-hidroksifenil)metiliden]benzhidrazid

H₂Van-2-HBNH₂ – 2-amino-*N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)benzhidrazid

H₂4OMeSal-2-HBNH₂ – 2-amino-*N'*-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)benzhidrazid

[MoO₂(acac)₂] – bis(pentan-2,4-dionato)dioksomolibden(VI)

[MoO₂(Sal-2-HBNH₂)(MeOH)] – metanol(2-amino-*N'*-(2-oksofenil)metiliden]benzhidrazonato)dioksomolibden(VI)

[MoO₂(Sal-2-HBNH₂)]₂ – bis(2-amino-*N'*-(2-oksofenil)metiliden]benzhidrazonato)dioksodimolibden(VI)

[MoO₂(Van-2-HBNH₂)]₂ – bis(2-amino-*N'*-(2-okso-3-metoksibenziliden)benzhidrazonato)dioksodimolibden(VI)

[MoO₂(4OMeSal-2-HBNH₂)(MeOH)] – metanol(2-amino-*N'*-(2-okso-4-metoksibenziliden)benzhidrazonato)dioksomolibden(VI)

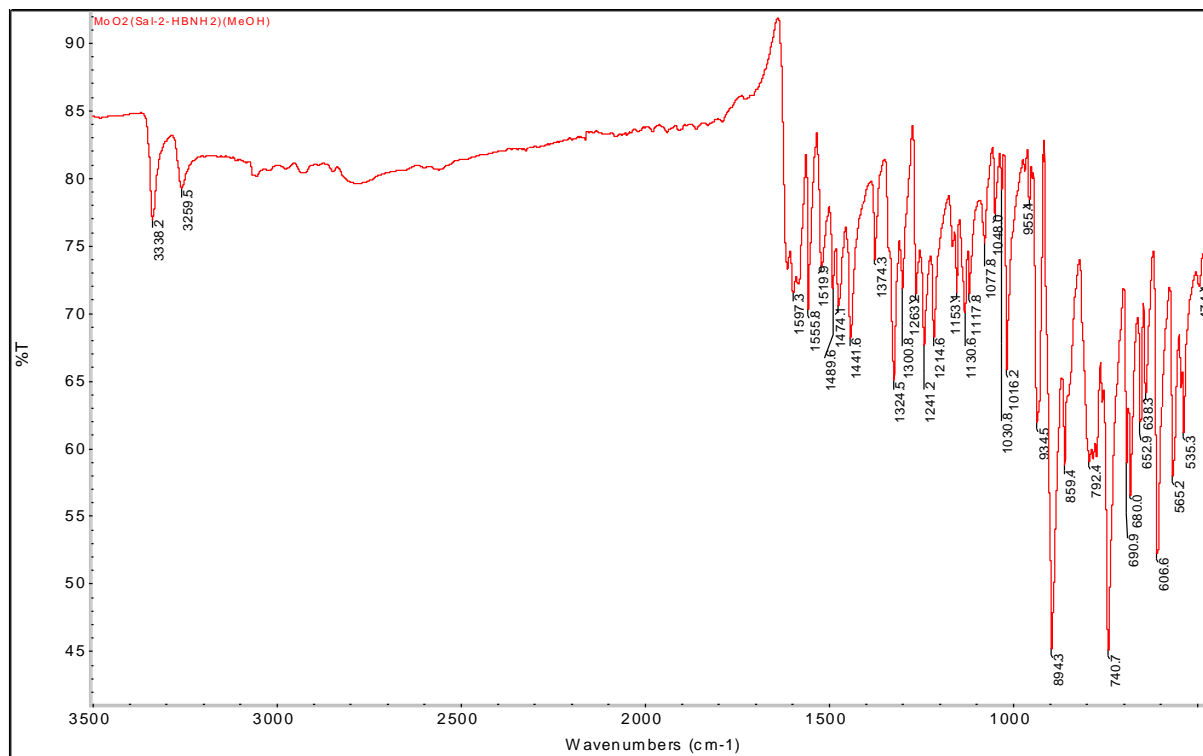
[MoO₂(4OMeSal-2-HBNH₂)]₂ – bis(2-amino-*N'*-(2-okso-4-metoksibenziliden)benzhidrazonato)dioksodimolibden(VI)

[MoO₂(4OMeSal-2-HBNH₂)]₂·2CH₃CN – bis(2-amino-*N'*-(2-okso-4-metoksibenziliden)benzhidrazonato)dioksodimolibden(VI) diacetonitrilat

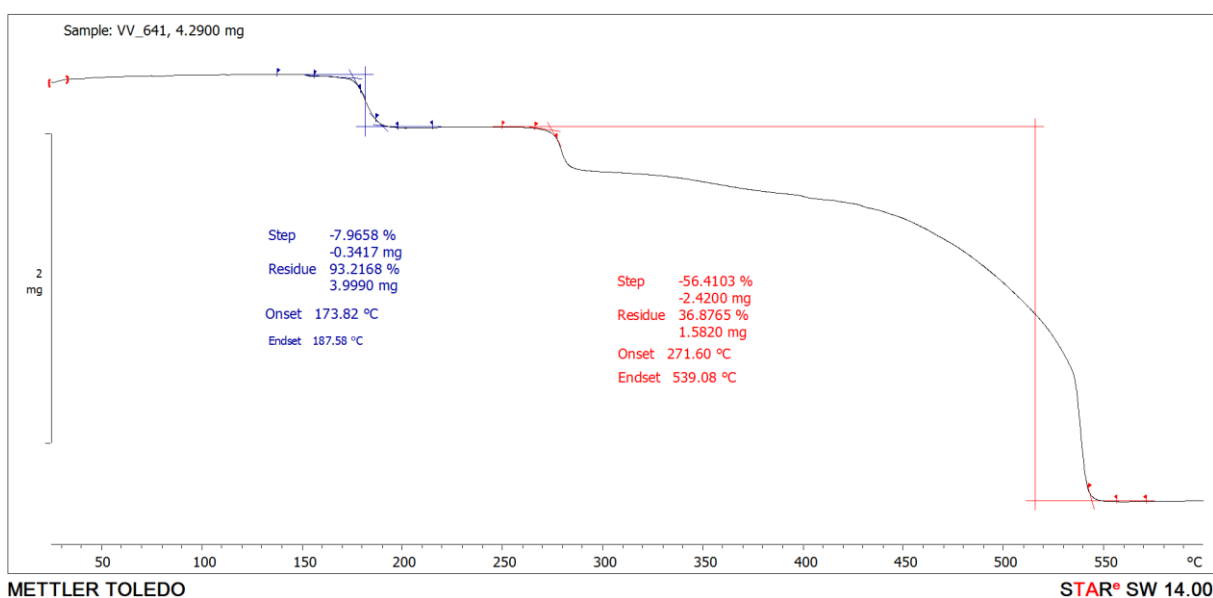
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Jednačak, P. Novak, D. Agustin, V. Vrdoljak, *RSC Adv.* **4** (2014) 39000-39010.
2. V. Vrdoljak, J. Pisk, D. Agustin, P. Novak, J. Parlov Vuković, D. Matković-Čalogović, *New J. Chem.* **38** (2014) 6176 – 6185.
3. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2001, str. 348-350.
4. R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton trans.* **23** (2002) 4434-4439.
5. A. Chakraborty, P. Bag, J. Goura, A. K. Bar, J.-P. Sutter, V. Chandrasekhar, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 848-857.
6. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Hrenar, R. Dreos, P. Siega, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 3773-3784.
7. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Dreos, P. Siega, C. Tavagnacco, *Crys. Growth Des.* **10** (2010) 1373-1382.
8. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, J. Pisk, R. Dreos, P. Siega, *Crys. Growth Des.* **11** (2011) 1244-1252.
9. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, I. Pulić, M. Cigler, D. Sviben, J. Parlov Vuković, P. Novak, D. Matković-Čalogović, M. Cindrić, *New J. Chem.* **39** (2015) 7322-7332.
10. D. S. Badiger, R. S. Hunoor, B. R. Patil, R. S. Vadavi, C. V. Mangannavar, I.S. Muchchandi, Y. P. Patil, M. Nethaji, K. B. Gudasi, *Inorganica Chim. Acta* **384** (2012) 197-203.
11. V. Vrdoljak, G. Pavlović, T. Hrenar, M. Rubčić, P. Siega, R. Dreos, M. Cindrić, *RSC Adv.* **5** (2015) 104870-104883.

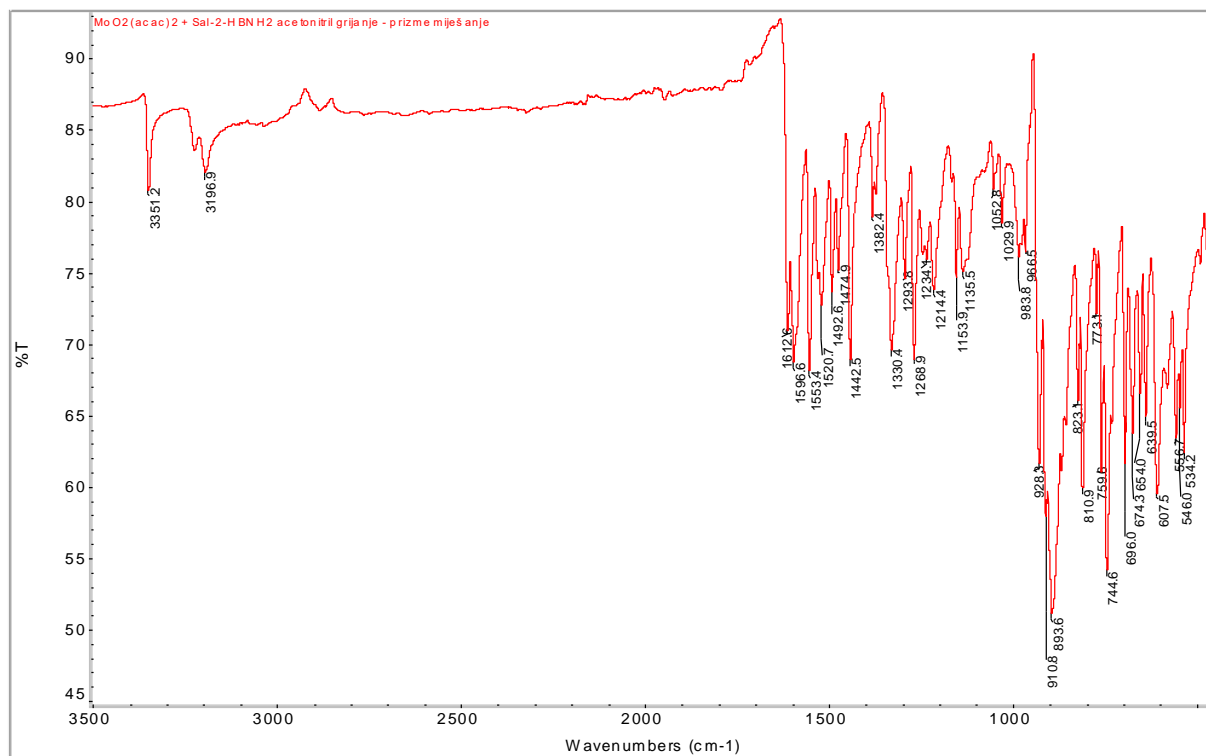
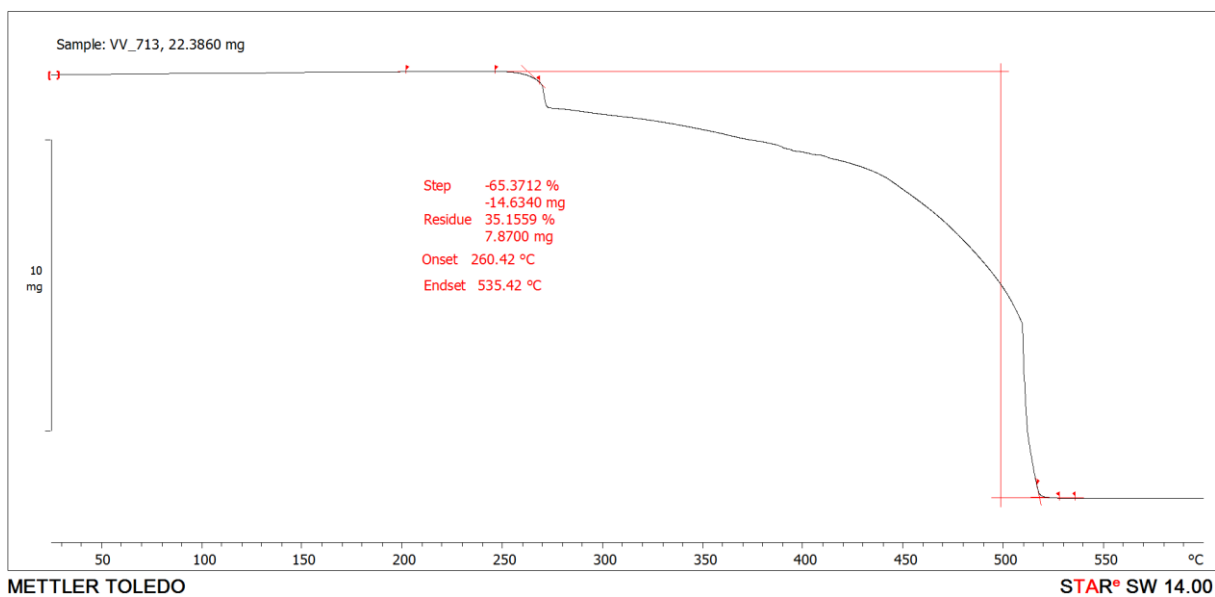
§ 8. DODATAK

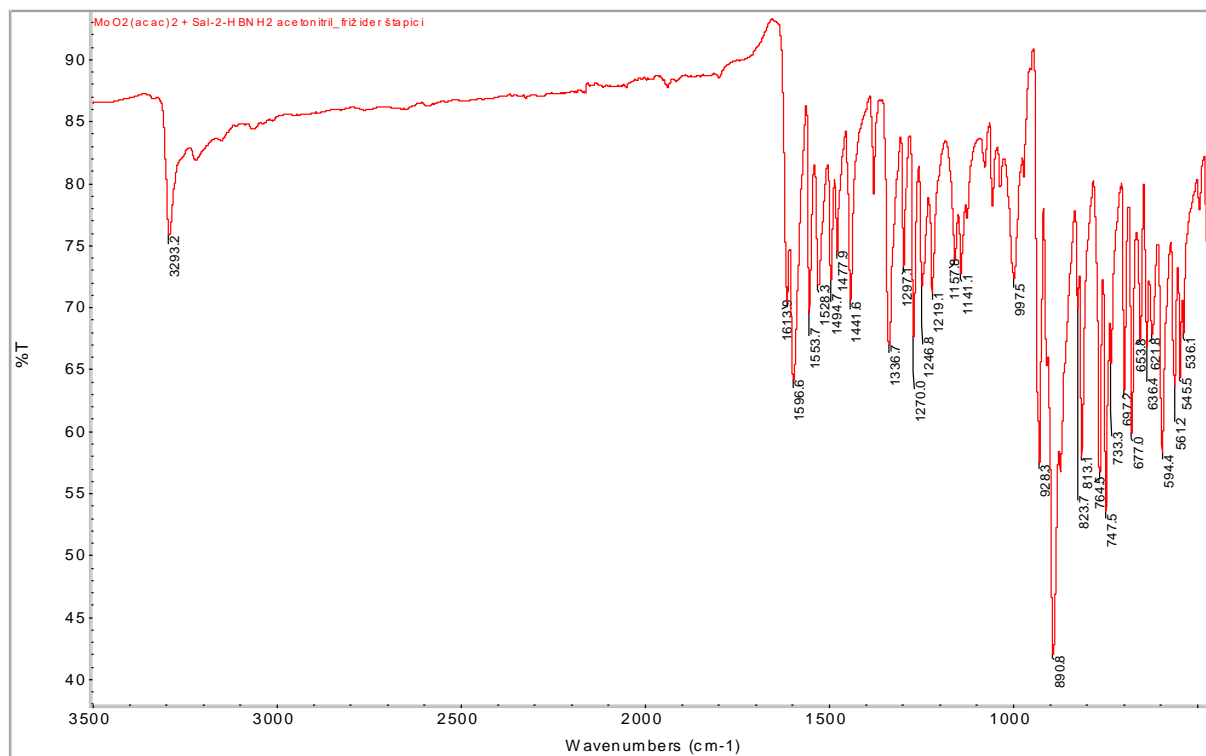
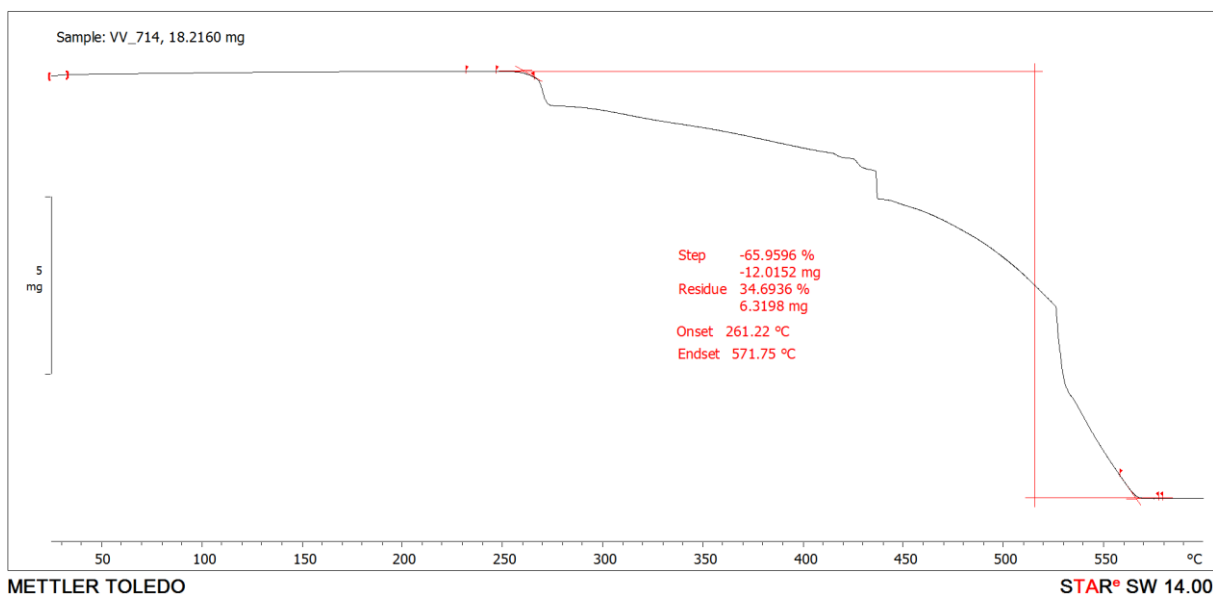


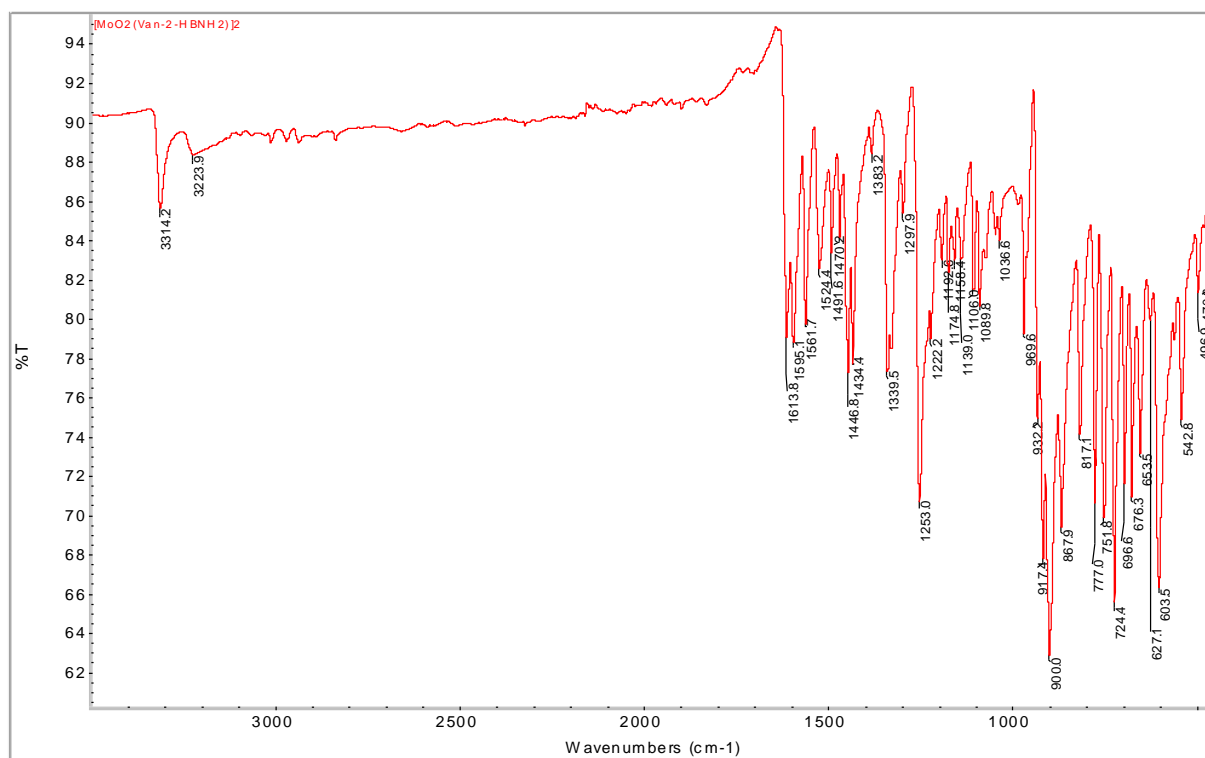
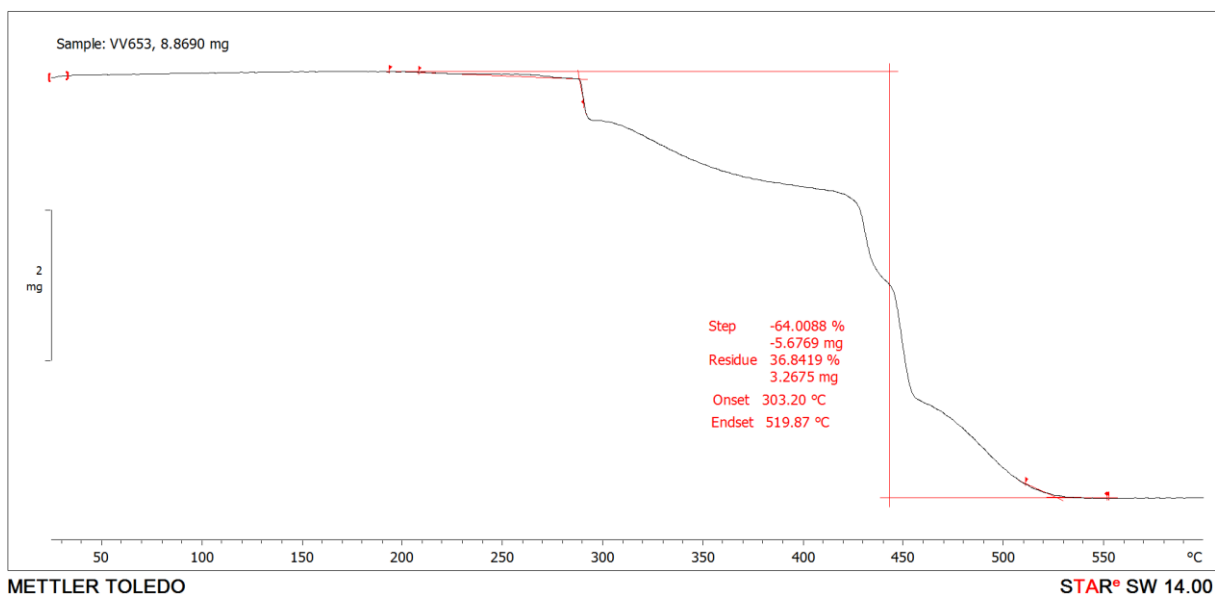
Slika D1. IR spektar kompleksa [MoO₂(Sal-2-HBNH₂)(MeOH)]



Slika D2. Termogram kompleksa [MoO₂(Sal-2-HBNH₂)(MeOH)] sniman u struju kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min

Slika D3. IR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ forma ISlika D4. Termogram kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)]_2$ forma I sniman u struju kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min

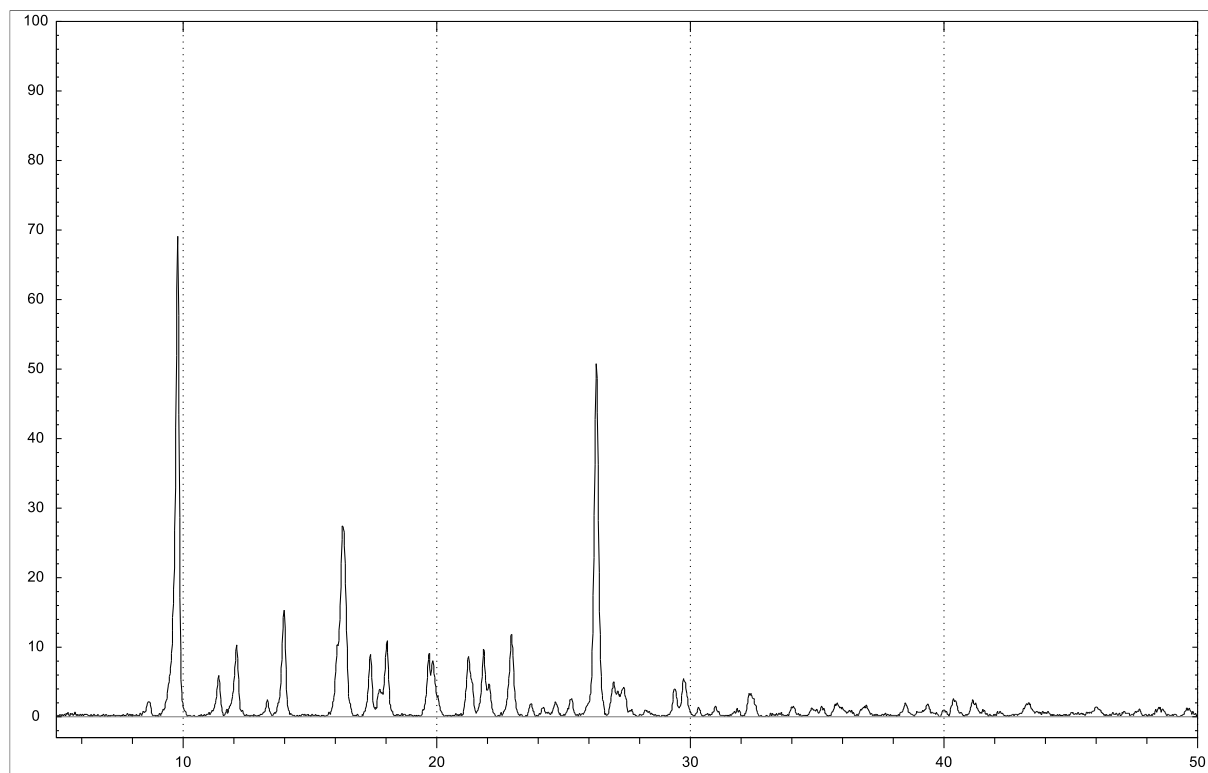
Slika D5. IR spektar kompleksa [MoO₂(Sal-2-HBNH₂)]₂ forma IISlika D6. Termogram kompleksa [MoO₂(Sal-2-HBNH₂)]₂ forma II sniman u struju kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min

Slika D7. IR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)_2]_2$ 

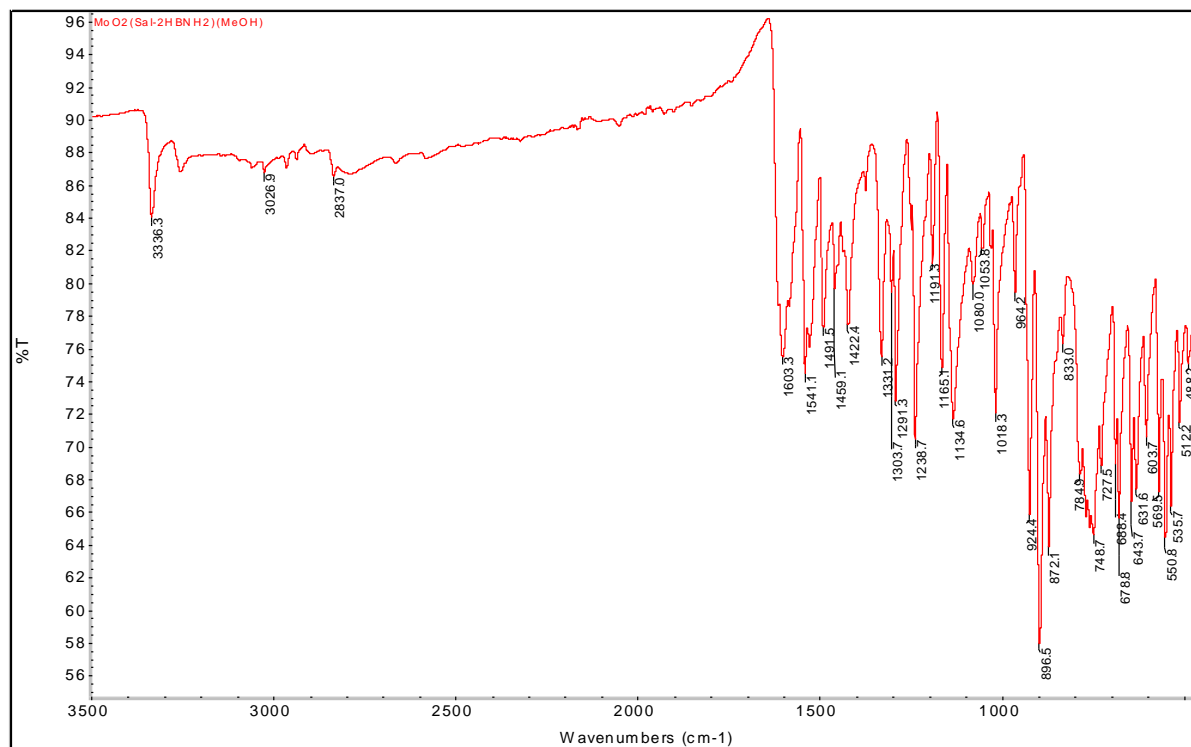
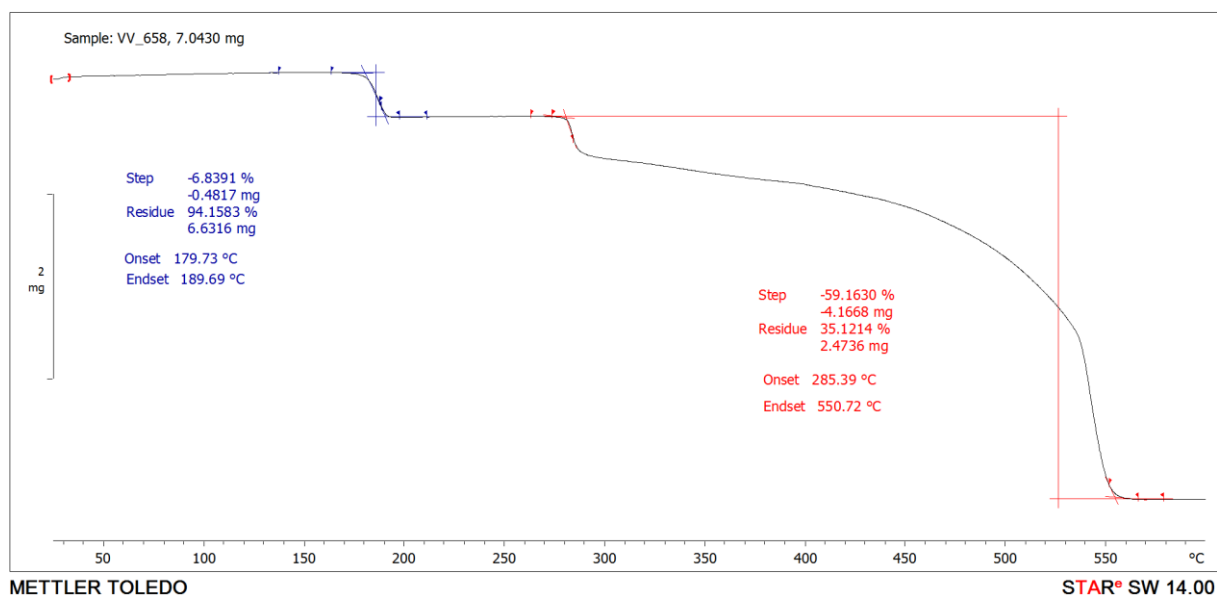
METTLER TOLEDO

STAR® SW 14.00

Slika D8. Termogram kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)_2]_2$ sniman u struju kisika, 25 – 600 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$



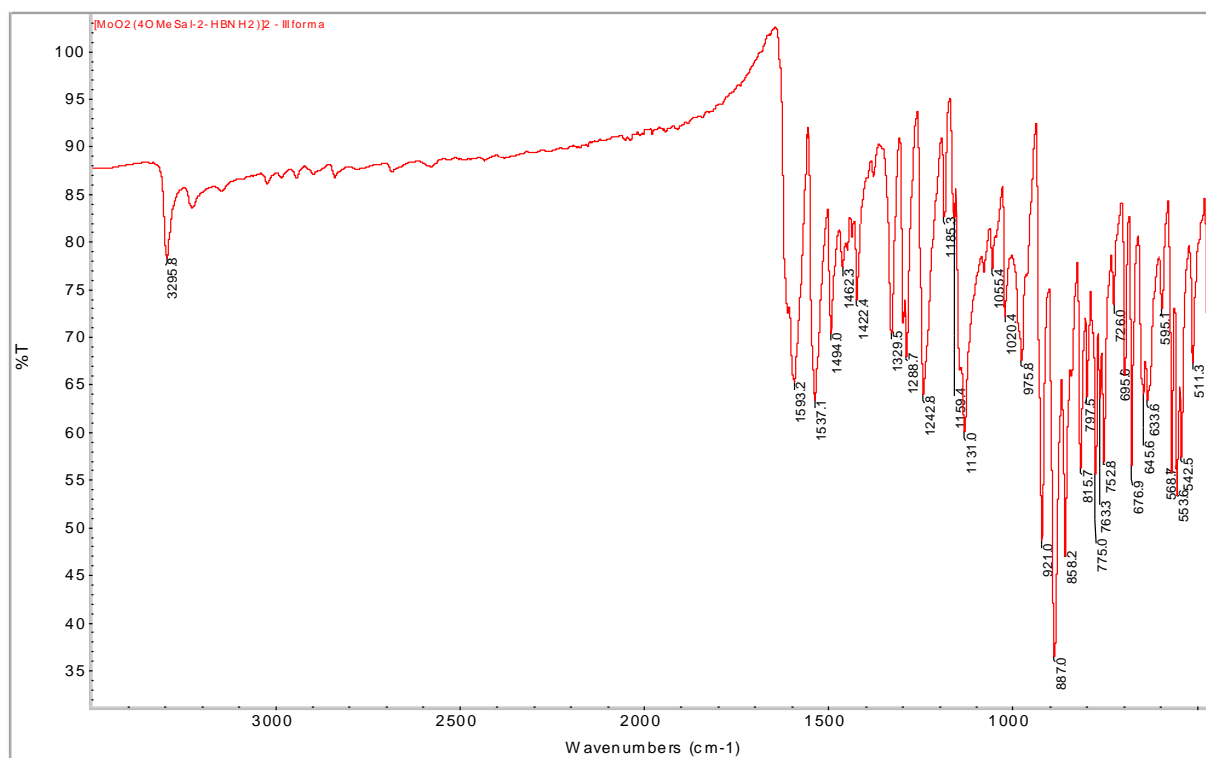
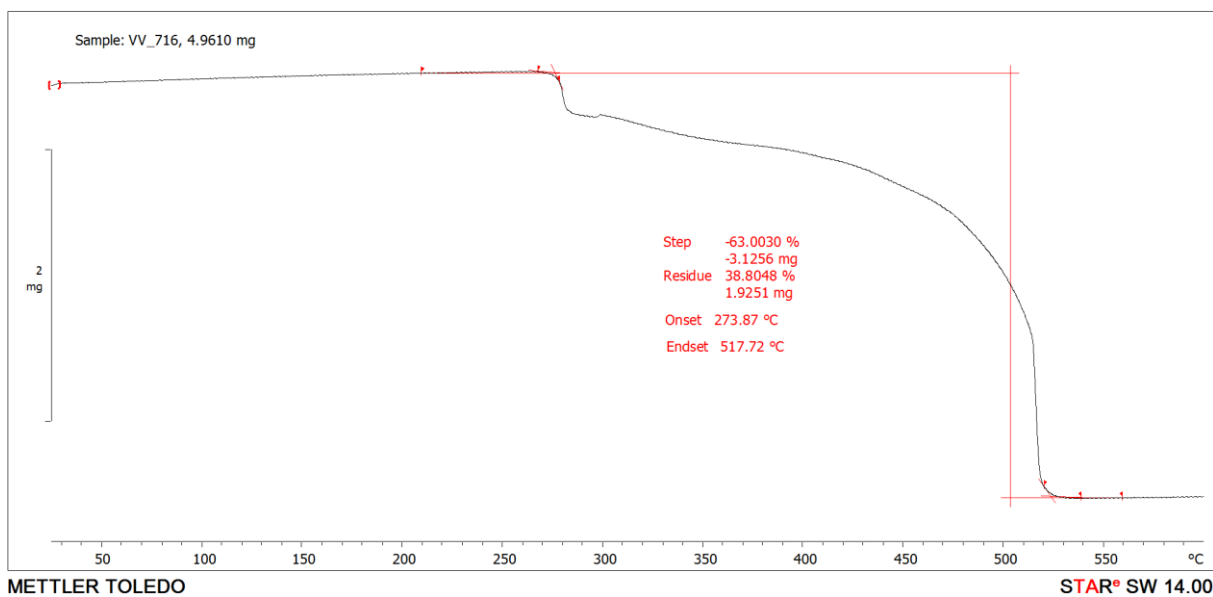
Slika D9. Difraktogram praha kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Van-2-HBNH}_2)_2]_2$

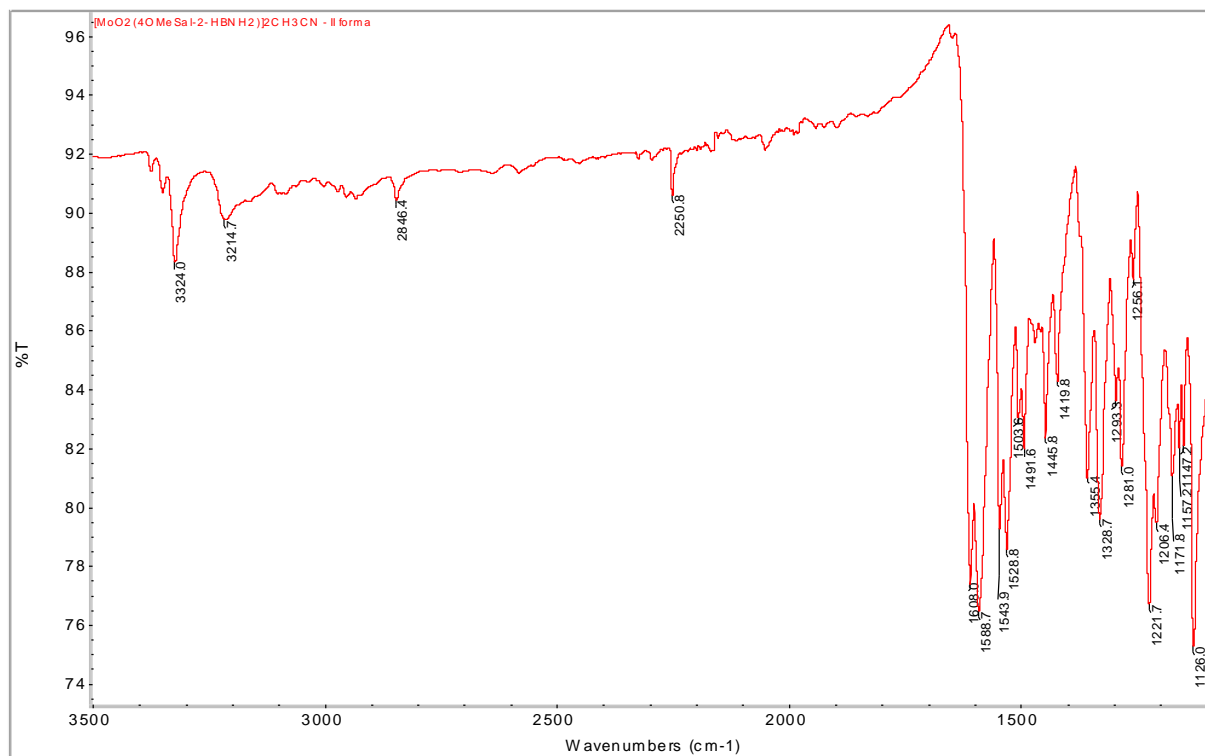
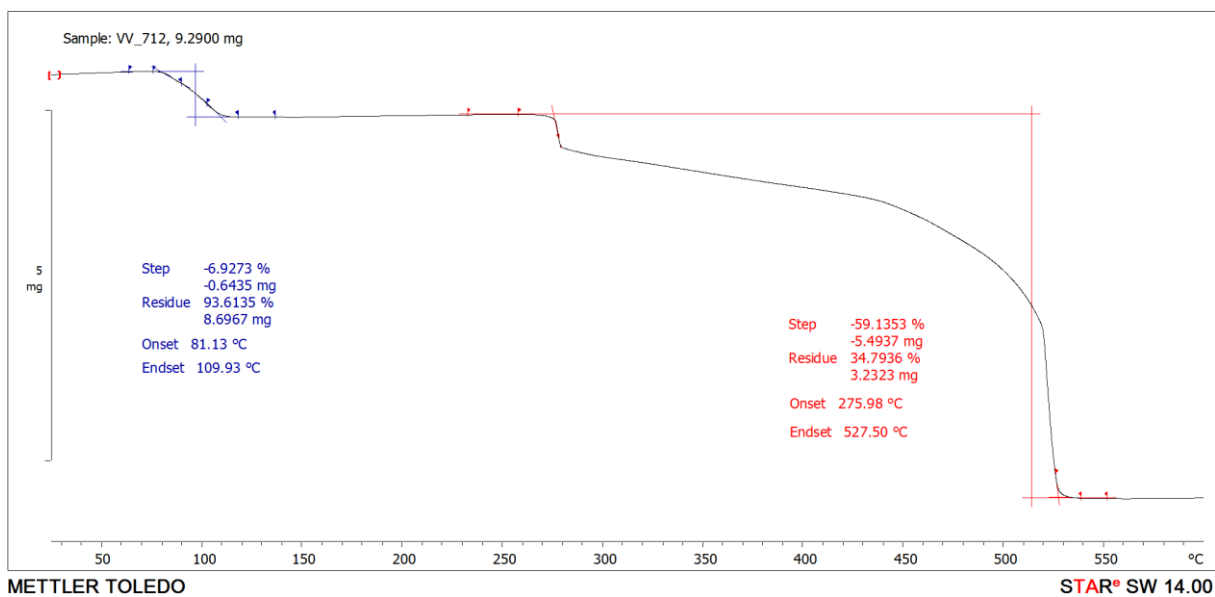
Slika D10. IR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ 

METTLER TOLEDO

STAR® SW 14.00

Slika D11. Termogram kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ sniman u struji kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min

Slika D12. IR spektar kompleksa [MoO₂(4OMeSal-2-HBNH₂)₂]Slika D13. Termogram kompleksa [MoO₂(4OMeSal-2-HBNH₂)₂] sniman u struju kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min

Slika D14. IR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ Slika D15. Termogram kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSal-2-HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ sniman u struju kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Dino Kuzman

Datum rođenja: 27. 04. 1992.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

1999. – 2007. Osnovna škola Donja Stubica, Donja Stubica

2007. – 2011. Gimnazija Antuna Gustava Matoša, Zabok

2011. – 2015. Prediplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu

Nagrade i priznanja

2013. Posebna rektorova nagrada za organizaciju Otvorenog dana Kemijskog odsjeka

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013. – 2014. Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. J. Salopek, D. Kuzman, D. Kovačević, *Utjecaj elektrolita na polielektrolitnu neutralizaciju u sustavu PDADMAC/PSS*, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, veljača 2016. (poster)

Publikacije

1. J. Salopek, A. Sadžak, D. Kuzman, J. Požar, D. Kovačević, *Croat. Chem. Acta* **90**(2) (2017) 281-287.